

Einfluß von Röntgen-,
ultravioletten, Becquerel-Strahlen
und des elektrischen Wechselfeldes
auf das Verhältniß
der spezifischen Wärmen von Gasen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Walter Küpper

aus Barmen.



Marburg i. H.

Buchdruckerei Chr. Schaaf.

1912.

Von der Philosophischen Fakultät als Dissertation angenommen
am 27. Februar 1912.

Berichterstatter: Prof. Dr. F. Richarz.

Meiner lieben Mutter

Charlotte, geb. vom Scheidt

und dem Andenken meines Vaters

in Dankbarkeit gewidmet.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554030_0049

Inhaltsverzeichnis.

Allgemeiner Teil.

Entwicklung der Theorien von Boltzmann und Maxwell über κ von mehratomigen Gasmolekeln.

	Seite
§ 1. Einleitung	7
§ 2. Die Boltzmannsche Ableitung des Wertes κ für mehratomige Molekeln	8
§ 3. Betrachtungen des Maxwellschen Verteilungsgesetzes	10
§ 4. Beweis, daß keine Richtung des Raumes vor der anderen ausgezeichnet ist	12
§ 5. Betrachtung der Zusammenstöße zweier Molekeln	16
§ 6. Die Zustandsverteilung wird nicht geändert durch Zusammenstöße der Molekeln	19
§ 7. Fortsetzung der Boltzmannschen Ableitung von κ	21
§ 8. Herleitung der Werte für κ nach den Maxwellschen Annahmen	23
§ 9. Veranlassung zu vorliegender Arbeit und Ziel derselben	24

Spezieller Teil.

I. Die akustische Methode zur κ -Bestimmung	27
II. Die von K. H. Küster benutzte Anordnung	29
1. Die Theorie dieser Versuchsanordnung	29
2. Die praktische Ausführung der Versuche und Verbesserungen der Versuchsanordnung	29
III. Die endgültige Versuchsanordnung	31
1. Der Meßröhren	31
2. Die Schallquelle und Abhörvorrichtung	34
3. Die Bestrahlungsquellen und ihre Anordnung	37
a) Röntgenröhre	37
b) Quarzquecksilberlampe	39
c) Elektrisches Wechselfeld	39
d) Radiumpräparat	40
4. Die Temperaturmessungen	40

	Seite
IV. Entscheidende Versuche	42
1. Luft	42
a) Röntgenbestrahlung	43
b) Einwirkung des ultravioletten Lichtes	46
c) Einfluß des Wechselfeldes	46
d) Radiumbestrahlung	46
2. Sauerstoff	47
3. Stickstoff	51
a) Ungereinigter Bombenstickstoff	51
b) Gereinigter Stickstoff	52
4. Wasserstoff	53
5. Kohlensäure	56
6. Zusammenstellung aller Versuchsergebnisse	57
7. Leitfähigkeitsmessungen bestrahlter Gase	58
V. Diskussion der Ergebnisse	60
1. Besprechung der Fehlerquellen	60
2. Erklärungsversuch der Resultate, der Wirkung	62
a) der Röntgenstrahlen	62
b) des ultravioletten Lichtes	65
c) des Wechselfeldes	66
d) der Becquerelstrahlen	67
VI. Zusammenfassung der Resultate	67
Anhang	69

Allgemeiner Teil.

Entwicklung der Theorien von Boltzmann und Maxwell über κ von mehratomigen Gasmolekeln.

§ 1. Einleitung.

Bei der Ableitung der Werte für κ von mehratomigen Molekeln setze ich die theoretischen Betrachtungen über dieses Verhältnis bei einatomigen Molekeln als bekannt voraus. Aus der Gleichung

$$\frac{dU_p}{d\vartheta} = \frac{3}{2} J(c_p - c_v)^1)$$

in der c_p und c_v die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen, J das mechanische Wärmeäquivalent und U_p die Energie der fortschreitenden Molekularbewegung bedeuten, erhält man durch Einsetzen des Wertes $dU_p = Jc_v d\vartheta$ bekanntlich sofort den Betrag

$$(1) \quad \kappa = \frac{5}{3} = 1,66 \dots$$

Das Experiment lieferte jedoch von der Mehrzahl der Gase wie Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure, durchweg kleinere Werte für κ als die wie oben theoretisch berechneten. Zu ihrer Erklärung wies zuerst Clausius darauf hin, daß bei Gasen mit mehratomigen Molekeln die Wärmebewegung nicht lediglich

1) H. v. Helmholtz VI, Theorie der Wärme (herausgeg. v. F. Richarz) 1903, p. 406.

in einer Bewegung der Molekeln als Ganzes bestehen müsse. Vielmehr nahm er an, daß neben jener progressiven Bewegung der ganzen Molekel noch innerhalb der Molekel eine rotatorische und oszillatorische Bewegung der Atome um den Schwerpunkt der Molekel hinzukommen müsse. Demnach entspricht der Erwärmung eines Gases die Summe jener beiden Energien, wir müssen mithin zu der lebendigen Kraft der progressiven Bewegung in unseren Betrachtungen die Energie der intramolekularen Bewegung hinzufügen.

Außerordentlich schwierig gestaltet sich nun die Frage nach der Größe jener beiden Komponenten, da die molekularen Vorgänge noch heute in Dunkel gehüllt sind und alle Betrachtungen hierüber sich lediglich auf Hypothesen aufbauen.

Sowohl Boltzmann¹⁾ als auch Maxwell²⁾ haben den Versuch gemacht, das Verhältnis der spezifischen Wärmen aus bestimmten Voraussetzungen über die Zusammensetzung der Molekeln abzuleiten, und sind beide den tatsächlichen Verhältnissen ziemlich nahe gekommen.

Zunächst will ich die von L. Boltzmann gebildete Auffassung entwickeln, wobei ich mich dem Gedankengang anschließe, den Kirchhoff³⁾ in seiner Vorlesung über die Wärme gegeben hat, und die angedeuteten Rechnungen durchführen. Die Maxwell'sche Theorie leite ich aus Bemerkungen ab, die von Herrn Prof. Richarz⁴⁾ über die kinetische Theorie mehratomiger Gase gemacht worden sind⁵⁾.

§ 2. Die Boltzmannsche Ableitung des Wertes κ für mehratomige Molekeln.

Bei der Aufstellung der Gleichung (1) ist die sogleich noch zu erweiternde Annahme gemacht, daß die Molekeln

1) L. Boltzmann, Sitzungsber. d. Wiener Akad. der Wissenschaften (Math. Cl. 2. Abt.) 53 p. 195, 1866; 63 p. 712, 1878; 74 p. 553, 1876; 10 p. 231, 1884.

2) Maxwell, Journ. of the chemic. Soc. 13 p. 496, London 1875.

3) Kirchhoff, Vorl. über math. Physik, Wärme, 1894.

4) Wied. Ann. 67 p. 702, 1899.

5) s. A. Jacobs, Inaug.-Diss. Marburg 1904.

vollkommen elastische Massenpunkte seien, deren Bewegung lediglich eine fortschreitende sein kann. Auch bei der Voraussetzung von kugelförmigen Molekeln verhält es sich so, als ob sie sich nicht drehen; denn, da diese immer nur mit Zentralkräften auf einander wirken, kann eine Drehung nicht zustande kommen. Eine einmal vorhandene Drehung wird niemals geändert, sodaß auch sie nicht in Betracht kommt. An Stelle der vollkommenen Elastizität braucht ferner nur die Erhaltung der Energie beim Zusammenstoß angenommen zu werden.

Boltzmann nimmt nun bei mehratomigen Gasmolekeln eine vollkommen starre Verbindung der einzelnen Atome an, wobei diese selbst ihre „volle Elastizität“ im verallgemeinerten Sinne beibehalten. Damit werden natürlich die Wärmebewegungen ganz anderer Art als bei Gasen mit einatomigen Molekeln.

$\frac{c_p}{c_v}$ ist bekanntlich das Verhältnis der Wärmemengen, die dem Gase bei konstantem Druck und konstantem Volumen zugeführt werden müssen, um es von einer Temperatur auf eine andere zu erwärmen. Bei der Temperaturerhöhung von T auf $T + dT$ kommt der Wärmemenge $c_p \cdot dT$ eine um $p \cdot dv$ größere Energiemenge zu, als der bei konstantem Volumen $c_v dT$. Bezeichnen wir die zur Temperaturerhöhung um dT bei konstantem Volumen erforderliche Energiemenge mit dU , so ergeben sich sofort die beiden Gleichungen:

$$c_v \cdot dT = dU$$

$$c_p \cdot dT = dU + p \cdot dv \text{ und daraus:}$$

$$\frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{p \cdot dv}{dU}$$

Nimmt man v und U der absoluten Temperatur proportional an, was für ideale Gase genau und für die sogenannten permanenten Gase angenähert zutrifft, so kann man auch schreiben:

$$\frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{pv}{U}$$

Die Größe U können wir nach einem Satze der Mechanik zerlegen in $U_p + U_r$, die Summe aus den Energien der progressiven

und rotatorischen Bewegungen. Nach der kinetischen Gastheorie ist ferner $Up = \frac{3}{2} p \cdot v$. Unter Berücksichtigung dieser beiden Sätze wird

$$(2) \quad \frac{c_p}{c_v} = \kappa = 1 + \frac{2}{3} \frac{U_p}{U_p + U_r} = 1 + \frac{2}{3} \frac{1}{1 + \frac{U_r}{U_p}}$$

Für $U_r = 0$ geht die Gleichung (2) über in die Gleichung (1) $\kappa = 1,66 \dots$, in allen anderen Fällen ist $\frac{c_p}{c_v} < \frac{5}{3}$ und es kommt nun darauf an, das Verhältnis $\frac{U_r}{U_p}$ zu bestimmen.

§ 3. Betrachtungen des Maxwellschen Verteilungsgesetzes.

Zur Untersuchung des Wertes $\frac{U_r}{U_p}$ ist es erforderlich, sich Klarheit zu verschaffen über den durch die Erwärmung hervorgerufenen Bewegungszustand der Molekeln. Dieser läßt sich formulieren in der Bestimmung der Wahrscheinlichkeit, daß ein gegebenes Teilchen eine X -Komponente der Geschwindigkeit in dem Intervall $d\xi$ zwischen den beiden Grenzen ξ und $\xi + d\xi$ hat. Maxwell nahm an, daß die Wahrscheinlichkeit einer zwischen ξ und $(\xi + d\xi)$ liegenden X -Komponente der Geschwindigkeit sich genau so verhält wie in der Theorie der Fehler die Wahrscheinlichkeit, daß bei wiederholten Beobachtungen ein und derselben Größe der Fehler zwischen jenen Grenzen liegt. Er definiert diese Wahrscheinlichkeit:

$$(3) \quad \mathfrak{P}(\xi) d\xi = A \cdot e^{-p^2 \xi^2} d\xi,$$

wo $A = \frac{p}{\sqrt{\pi}}$ und p eine Konstante ist. Ganz entsprechende Ausdrücke gelten für $\mathfrak{P}(\eta) d\eta$ und $\mathfrak{P}(\xi) d\xi$.

Nunmehr denken wir uns durch den Schwerpunkt einer Molekel die drei Hauptträgheitsachsen; p, q, r seien die Drehungsgeschwindigkeiten um diese als Achsen, P, Q, R ihre Trägheitsmomente; dann ist die Bewegungsenergie der Molekel gleich:

$$\frac{1}{2} [m \cdot (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + Pp^2 + Qq^2 + Rr^2].$$

Die Richtungen der drei Hauptachsen lassen sich nach Euler durch drei Winkel ϑ, f, φ bestimmen, von denen der erste zwischen 0 und π , die beiden anderen zwischen 0 und 2π variieren¹⁾.

Man setzt nun die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei einer Molekel

$$\xi, \eta, \zeta, \vartheta, f, \varphi, p, q, r$$

in den Intervallen

$$d\xi, d\eta, d\zeta, d\vartheta, df, d\varphi, dp, dq, dr$$

zwischen den Grenzen

$$\xi \text{ und } \xi + d\xi, \dots, \text{ gleich}$$

$$(4) \quad A \cdot e^{-\frac{m \cdot (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + Pp^2 + Qq^2 + Rr^2}{a^2}} d\xi d\eta d\zeta \cdot \sin \vartheta d\vartheta df d\varphi dp dq dr.$$

Der Faktor A ist dadurch bestimmt, daß der Ausdruck gleich Eins wird, wenn man ihn integriert nach den einzelnen Variablen

$$\text{von } -\infty, -\infty, -\infty, 0, 0, 0, -\infty, -\infty, -\infty$$

$$\text{bis } +\infty, +\infty, +\infty, \pi, 2\pi, 2\pi, +\infty, +\infty, +\infty.$$

Durch die Integration wird ausgedrückt, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die oben angegebenen Komponenten zwischen den bezeichneten Grenzen liegen, gleich Eins, d. i. Gewißheit.

1) Kirchhoff, Vorl. über Mechanik, 5. Vorl. § 1. Leipzig 1887.

$$1 = A \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{m(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + Pp^2 + Qq^2 + Rr^2}{a^2}} d\xi d\eta d\zeta \sin\vartheta d\vartheta df d\varphi dp dq dr$$

$$(4a) \quad = A \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m\xi^2}{a^2}} d\xi \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m\eta^2}{a^2}} d\eta \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m\zeta^2}{a^2}} d\zeta \cdot \int_0^{\pi} \sin\vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} df \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{Pp^2}{a^2}} dp \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{Qq^2}{a^2}} dq \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{Rr^2}{a^2}} dr.$$

Das sechsmal auftretende Integral von der Form $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-cx^2} dx$

ist durch Anwendung eines eigentümlichen Kunstgriffes auswertbar, es ist gleich $\sqrt{\frac{\pi}{c}}$ (1). Die anderen vorgekommenen Integrale sind ohne weiteres auszuwerten. Die Gleichung für A erhält also die Form:

$$A \cdot \frac{(2a\sqrt{\pi})^3}{\sqrt{P \cdot Q \cdot R}} \cdot 2\pi \cdot 2\pi \cdot 2 \left[\frac{2a\sqrt{\pi}}{\sqrt{m}} \right]^3 = 1, \text{ mithin:}$$

$$(4b) \quad A = \frac{m \cdot \sqrt{m \cdot P \cdot Q \cdot R}}{512 \cdot \pi^5 \cdot a^6}$$

Bei dieser Formulierung des Ausdruckes der Wahrscheinlichkeit der Geschwindigkeitsverteilung ist, wie Kirchhoff ²⁾ nur ohne Beweis angibt:

1. keine Richtung des Raumes vor der anderen ausgezeichnet und
2. wird die genannte Wahrscheinlichkeit durch Zusammenstöße der Molekeln nicht geändert.

Diese beiden Behauptungen sollen im folgenden bewiesen werden.

§ 4. Beweis, daß keine Richtung des Raumes vor der anderen ausgezeichnet ist.

Der Nachweis, daß alle Richtungen des Raumes für die Verteilung gleichwertig sind, zerfällt in drei Teile. Zunächst

1) s. Helmholtz VI, Theorie der Wärme, herausgeg. v. F. Richarz, p. 120 Leipzig 1903.

2) Kirchhoff, l. c. p. 170.

soll gezeigt werden, wie in Bezug auf die Geschwindigkeitskomponenten ξ, η, ζ die Wahrscheinlichkeit, daß sie innerhalb $d\xi, d\eta, d\zeta$ liegen, während die anderen Variablen alle beliebigen Werte annehmen, durch die Wahl des Koordinatensystems nicht geändert wird. Darauf ist derselbe Nachweis in Bezug auf ϑ, f, φ und p, q, r , zu führen, während $\xi, \eta, \zeta, p, q, r$, resp. $\xi, \eta, \zeta, \vartheta, f, \varphi$ alle möglichen Werte annehmen.

Die Formulierung des ersten Falles ist von der Form:

$$(5) \quad W_1 = A \cdot e^{-\frac{m \cdot (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}{a^2}} \cdot d\xi d\eta d\zeta \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{Pp^2 + Qq^2 + Rr^2}{a^2}} \sin \vartheta d\vartheta df d\varphi dp dq dr$$

Das sechsfache Integral dieser Gleichung (5) ist ein Faktor des die Konstante A definierenden Ausdruckes (4a), sein Wert beträgt $\frac{64 \pi^3 \alpha^3 \sqrt{\pi}}{\sqrt{P \cdot Q \cdot R}}$. Damit geht die Gleichung (5) über in:

$$(5a) \quad W_1 = A \cdot e^{-\frac{m \cdot (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}{a^2}} d\xi d\eta d\zeta \cdot \frac{64 \pi^3 \alpha^3 \sqrt{\pi}}{\sqrt{P \cdot Q \cdot R}}$$

Mit Hülfe dieses Wertes können wir berechnen, welches die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß die Komponente der Geschwindigkeit in irgend einer beliebigen Richtung r in Intervalle $d\varrho$ von ϱ bis $\varrho + d\varrho$ liegt.¹⁾

Denken wir uns die Werte von ξ, η, ζ als Koordinaten auf die x, y, z -Achsen abgetragen, so ist die resultierende Geschwindigkeit in Größe und Richtung durch den radius vector des Punktes (ξ, η, ζ) bestimmt. Nun lege ich durch diejenigen beiden Punkte auf der Richtung r , die den Werten ϱ und $\varrho + d\varrho$ entsprechen, Ebenen senkrecht zu r . Dann liefern alle diejenigen Teilchen eine r -Komponente zwischen ϱ und $\varrho + d\varrho$, deren radius vector durch solche Punkte geht, welche zwischen diesen beiden Ebenen liegen. Nun gibt (5a) denjenigen Bruchteil von der Gesamtzahl aller Teilchen an, dessen radius vector (oder resultierende Geschwindigkeit) durch Punkte innerhalb des gegebenen Gebietes $d\xi, d\eta, d\zeta$ repräsentiert wird. Integriert man daher (5a) über den ganzen Raum zwischen jenen Ebenen, so ergibt

1) Helmholtz, l. c. p. 390.

das gerade den gesuchten Bruchteil der Gesamtanzahl, dessen r -Komponente der Geschwindigkeit zwischen ϱ und $\varrho + d\varrho$ liegt.

Wir führen Zylinderkoordinaten ϱ und σ mit r als Axe ein; dann ist zwischen jenen Ebenen

$$\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = \varrho^2 + \sigma^2.$$

Als Raumelement können wir dann einen zylindrischen Ring von den Radien σ und $\sigma + d\sigma$ nehmen, dessen Volumen gleich ist $2\pi\sigma d\sigma d\varrho$. Dann wird aus (5a):

$$\begin{aligned} P(\varrho) d\varrho &= \frac{m \cdot \sqrt{m \cdot P \cdot Q \cdot R}}{512 \cdot \pi^5 a^6} \cdot \frac{64 a^3 \pi^3 \sqrt{\pi}}{\sqrt{P \cdot Q \cdot R}} \cdot \int_{\sigma=0}^{\sigma=\infty} e^{-\frac{m}{a^2}(\varrho^2 + \sigma^2)} 2\pi\sigma d\sigma d\varrho \\ &= \frac{2\pi\sqrt{\pi \cdot m}}{8\pi^2 a} \cdot e^{-\frac{m}{a^2}\varrho^2} d\varrho \int_0^\infty e^{-\frac{m}{a^2}\sigma^2} \cdot 2\frac{m}{a^2}\sigma d\sigma \end{aligned}$$

und hieraus durch Einführung von $\tau = \frac{m}{a^2}\sigma^2$:

$$\begin{aligned} P(\varrho) d\varrho &= \frac{\sqrt{m}}{a \cdot 4\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{m}{a^2}\varrho^2} d\varrho \cdot \int_0^\infty e^{-\tau} \cdot d\tau \\ &= \frac{\sqrt{m}}{a \cdot 4\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{m}{a^2}\varrho^2} d\varrho. \end{aligned}$$

Dieses Resultat für die Wahrscheinlichkeit, daß eine beliebig gerichtete r -Komponente der Geschwindigkeit im Intervalle von ϱ bis $\varrho + d\varrho$ liegt, hat dieselbe Form wie die entsprechende Wahrscheinlichkeit für die Koordinatenrichtungen zufolge (2); damit ist also die Unabhängigkeit der Funktion P von der Wahl des Axensystems für ξ, η, ζ erbracht.

Für den zweiten Teil des Beweises für den Betrag der Wahrscheinlichkeit, daß die Komponenten innerhalb dp, dq, dr liegen, während die anderen Variablen von (4), nämlich $\xi, \eta, \zeta, \vartheta, f, \varphi$ alle möglichen Werte annehmen, ergibt sich der (5) ganz analoge Ausdruck

$$(6) \quad W_2 = A \cdot e^{-\frac{Pp^2 + Qq^2 + Rr^2}{a^2}} dp dq dr \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-\frac{m}{a^2}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta \cdot \sin \vartheta d\vartheta df dq,$$

Unter Berücksichtigung des Betrages $\cdot \frac{64 a^3 \pi^3 \sqrt{\pi}}{m \sqrt{m}}$ für dieses 6-fache Integral, sowie des Wertes von A aus (4b) erhält (6) die Form:

$$\begin{aligned} W_2 &= \frac{m \sqrt{m \cdot P \cdot Q \cdot R}}{512 \cdot \pi^5 \cdot a^6} \cdot \frac{64 a^3 \pi^3 \sqrt{\pi}}{m \sqrt{m}} \cdot e^{-\left(\frac{Pp^2}{a^2} + \frac{Qq^2}{a^2} + \frac{Rr^2}{a^2}\right)} dp dq dr \\ &= \frac{\sqrt{P \cdot Q \cdot R}}{a^3 \cdot \pi \sqrt{\pi}} \cdot e^{-\left(\frac{Pp^2}{a^2} + \frac{Qq^2}{a^2} + \frac{Rr^2}{a^2}\right)} dp dq dr. \end{aligned}$$

Führen wir nun die Substitutionen ein:

$$\frac{\sqrt{P}}{a} p = p'; \quad \frac{\sqrt{Q}}{a} q = q'; \quad \frac{\sqrt{R}}{a} r = r',$$

so wird der Ausdruck gleich:

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\pi \sqrt{\pi}} \cdot e^{-(p'^2 + q'^2 + r'^2)} dp' dq' dr' \cdot \frac{\sqrt{P}}{a} \cdot dq \cdot \frac{\sqrt{Q}}{a} \cdot dr \frac{\sqrt{R}}{a}. \\ (6a) \quad W_2 &= \frac{1}{\pi \sqrt{\pi}} \cdot e^{-(p'^2 + q'^2 + r'^2)} \cdot dp' dq' \cdot dr'. \end{aligned}$$

Genau wie im ersten Teile des Beweises führen wir jetzt wieder Polarkoordinaten χ und ψ mit ω als Achse ein; dann wird $p'^2 + q'^2 + r'^2 = \chi^2 + \omega^2$ und $dp' dq' dr' = 2\pi\omega d\omega d\chi$.

Unsere Gleichung (6a) für W_2 geht dann über in die andere:

$$\begin{aligned} P(\chi) d\chi &= \frac{1}{\pi \sqrt{\pi}} \int_{\omega=0}^{\omega=\infty} e^{-(\chi^2 + \omega^2)} 2\pi\omega d\omega d\chi \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\chi^2} d\chi \int_0^{\infty} e^{-\omega^2} 2\omega d\omega \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\chi^2} d\chi. \end{aligned}$$

Mit diesem Resultat ist der zweite Teil des Beweises erbracht.

Die Ausgangsgleichung für den dritten Teil des angetretenen Beweises läßt sich, wie man sofort ersieht, folgendermaßen formulieren:

$$\begin{aligned}
 W_3 &= A \cdot \sin \vartheta \, d\vartheta \, df \, d\varphi \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + Pp^2 + Qq^2 + Rr^2}{a^2}} d\xi \, d\eta \, d\zeta \, dp \, dq \, dr \\
 &= \frac{m \sqrt{m \cdot P \cdot Q \cdot R} \cdot 8a^3 \pi \sqrt{\pi} \cdot 8a^3 \pi \sqrt{\pi}}{512 \pi^5 a^6 \cdot \sqrt{P \cdot Q \cdot R} \cdot m \sqrt{m}} \sin \vartheta \, d\vartheta \, df \, d\varphi \\
 &= \frac{1}{8 \pi^2} \sin \vartheta \, d\vartheta \, df \, d\varphi.
 \end{aligned}$$

Führen wir hier anstatt f, ϑ, φ , welche die Lage der Hauptträgheitsachsen zum System ξ, η, ζ angeben, neue Größen f', ϑ', φ' ein, die entsprechend die Lage zu einem neuen System fixieren, so hat, wie aus der Lehre von der Transformation der mehrfachen Integrale bekannt ist, an die Stelle von $d\vartheta \, df \, d\varphi$ zu treten das Produkt $\Delta \cdot d\vartheta' \, df' \, d\varphi'$, wenn Δ die Funktionaldeterminante zwischen den Funktionen ϑ, f, φ und ϑ', f', φ' bedeutet. Für Δ ergibt sich nun durch eine einfache Rechnung (vor allem unter Benutzung des Determinanten-Multiplikatorsatzes) der Wert $\frac{\sin \vartheta'}{\sin \vartheta}$ und es folgt daher, daß an die Stelle des in W_3 auftretenden Produktes $\sin \vartheta \, d\vartheta \, df \, d\varphi$ gerade das Produkt $\sin \vartheta' \, d\vartheta' \, df' \, d\varphi'$ tritt. Hiermit ist der Nachweis erbracht, daß W_3 von der Wahl des zu Grunde gelegten Koordinatensystems unabhängig ist.

§ 5. Betrachtung der Zusammenstöße zweier Molekeln.

In § 3 hatten wir die Wahrscheinlichkeit der Geschwindigkeitsverteilung in einen Ausdruck formuliert, der einer Anzahl an ihn zu stellenden Anforderungen genügte, es ist jedoch bisher unerörtert geblieben, ob jene Formel auch bei den wechselseitigen Zusammenstößen der Molekeln ihre Gültigkeit behält.

Bei der Betrachtung dieser Frage muß die Wahrscheinlichkeit des Vorkommens von Gruppen von Molekeln untersucht werden. Zunächst wollen wir uns jedoch auf den Fall beschränken, daß Zusammenstöße von mehr als zwei Partikeln so außerordentlich selten ist, daß wir sie außer Acht lassen können. Dann haben wir nur Wechselwirkungen zweier Moleküle zu betrachten.

Der Ausdruck der Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei einer Molekel $\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \vartheta_1, f_1, \varphi_1, p_1, q_1, r_1$ zwischen den Größen ξ_1 und $\xi_1 + d\xi_1, \dots, r_1$ und $r_1 + dr_1$ liegen, war unsere Formel (4), es war nämlich:

$$W_1 = A_1 \cdot e^{-\frac{m(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2) + \bar{P}p_1^2 + \bar{Q}q_1^2 + \bar{R}r_1^2}{a^2}} d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 df_1 d\varphi_1 dp_1 dq_1 dr_1$$

Die Potenz der Exponentialfunktion enthält nichts anderes als die gesamte lebendige Kraft der Molekel (S. 11 o.), multipliziert mit dem konstanten Faktor $\frac{2}{a^2}$. Der Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit läßt sich daher auch kürzer so schreiben:

$$W_1 = A_1 \cdot e^{-\frac{2}{a^2} E_1} d\xi_1 \dots dr_1.$$

Für ein beliebiges zweites Teilchen (mit dem Index 2) ist die Wahrscheinlichkeit, daß $\xi_2, \eta_2, \zeta_2, \dots, r_2$ innerhalb $d\xi_2, d\eta_2, \dots, dr_2$ liegen, gleich $W_2 = A_2 \cdot e^{-\frac{2}{a^2} E_2} d\xi_2 \dots dr_2$.

Erweitere ich die Intervalle von ξ_1 bis $\xi_1 + d\xi_1, \dots, r_1$ bis $r_1 + dr_1$, und von ξ_2 bis $\xi_2 + d\xi_2, \dots, r_2$ bis $r_2 + dr_2$ soweit, daß ich sie jedesmal auf ein kleines Gebiet G_1 um $\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \dots, r_1$ und G_2 um $\xi_2, \dots, r_2$ herum ausdehne, so können die Funktionen W_1 und W_2 innerhalb dieser kleinen Gebiete als konstant angesehen werden. Wir erhalten also nach Boltzmann¹⁾ für den Bruchteil der in dem Gebiete G_1 vorkommenden Partikeln die Formel:

$$(7) \quad dN_1 = A \cdot e^{-\frac{2}{a^2} E_1} \cdot \int d\xi_1 \dots dr_1,$$

1) L. Boltzmann, Vorl. über Gastheorie II, p. 108 ff. Leipzig 1898.

wobei die Integration aller Variablen über das Gebiet G_1 zu erstrecken ist; hierbei ist der Kürze halber die Integration über alle Variablen durch ein einziges Integralzeichen ausgedrückt.

Die Anzahl der Molekeln der zweiten Art, von denen jedoch keine mit irgend einer anderen in Wechselwirkung begriffen sein soll, wird:

$$(8) \quad dN_2 = A_2 e^{-\frac{2}{a^2} E_2} \int d\xi_2 \dots dr_2,$$

die Integration erstreckt über das Gebiet G_2 .

Die Schwerpunkte aller dieser Molekeln, sowohl erster als zweiter Art sollen außerdem innerhalb solcher Räume, innerhalb deren die äußeren Kräfte als nahezu konstant angenommen werden können, ganz beliebig verteilt sein, sodaß bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeit die beiden Fälle, daß für eine Partikel mit dem Index 1 die Variablen im Gebiete G_1 und andererseits für eine Molekel zweiter Art innerhalb G_2 liegen, als völlig unabhängige Ereignisse angesehen werden können. Es wird also zu einer Zeit $t=0$ die Gesamtzahl der Molekel-paare, von denen die eine Molekel der ersten Art mit den Variablen sämtlich innerhalb G_1 , während die andere Molekel zweiter Art mit ihren Variablen in G_2 ist, gleich dem Produkt der beiden Gleichungen (7) und (8) sein, also gleich:

$$(9) \quad dN = dN_1 \cdot dN_2 = A_1 \cdot A_2 \cdot e^{-\frac{2}{a^2} (E_1 + E_2)} \int d\xi_1 \dots dr_1 d\xi_2 \dots dr_2.$$

Die Integration ist wieder durch ein einziges Integrationszeichen ausgedrückt, das Gesamtgebiet, über das sie zu erstrecken ist, sei G , als das Gebiet aller Variablen, das G_1 und G_2 in sich vereinigt.

Bei diesen Betrachtungen war bisher angenommen, daß die Partikeln in dem betrachteten Zeitpunkte nicht kollidierten. Nunmehr wollen wir die Zusammenstöße von Molekel-paaren ins Auge fassen. Wir betrachten die Wechselwirkung eines Molekels der einen Art mit einem anderen der zweiten Gattung. Die Anzahl derjenigen dieser Paare, welche gerade in jenem Momente der Zeit gleich Null kollidieren, soll durch den Ausdruck

$$(10) \quad d\bar{N} = A_1 \cdot A_2 \cdot e^{-\frac{2}{a^2} (E_1 + E_2 + \psi)} \int d\xi_1 \dots dr_1 \cdot d\xi_2 \dots dr_2$$

gegeben sein. Die Integration ist wieder zu erstrecken über ein Gebiet $\bar{G}$, das wieder sämtliche Variablen umfaßt. Dieses Gebiet ist numerisch natürlich von dem früheren G verschieden, da beim Herrschen dieses Wertes früher keine, jetzt aber Wechselwirkung vorhanden ist. Ψ ist der Betrag der Kraftfunktion der Wechselwirkungskräfte zwischen den beiden Molekeln.

Diese Formel (10) ist als die allgemeinste anzusehen, welche die Gleichung (9) in sich schließt, da sie in dem Falle, daß die beiden Moleküle für den Zeitumfang nicht in Wechselwirkung stehen, daß also $\Psi = 0$ wird, in (9) übergeht.

§ 6. Die Zustandsverteilung nicht geändert durch Zusammenstöße der Molekeln.

Im Folgenden wollen wir nun die Bewegung der beiden Molekeln, deren Existenz die Wahrscheinlichkeit W hat, während einer Zeit t verfolgen, die so kurz gewählt sein soll, daß die Wahrscheinlichkeit dafür gleich Null gesetzt werden kann, daß eine Partikel öfter als einmal mit einer anderen in Wechselwirkung tritt; jedoch soll die Zeit so groß sein, daß während ihr eine Kollision der beiden Molekeln stattgefunden haben kann. Den Augenblick, auf den die bisher benutzten Zeichen sich beziehen, wollen wir als den Anfangspunkt der Zeit betrachten und $\xi'_1, \dots, r'_1, \xi'_2, \dots, r'_2$ die Komponenten der beiden Molekeln zur Zeit t nach Beendigung des Zusammenstoßes nennen. Die zugehörigen Werte der gesamten Energie der Molekeln seien ε_1 und ε_2 , darunter sei, wie schon oben, lediglich die lebendige Kraft verstanden, nicht auch die Energie der Kollisionskräfte beim Anprall der Partikeln. Der Wert dieser Kraftfunktion betrage ψ . Das neue Gebiet, welches die Werte der die Lage und den Zustand beider Teilchen bezeichnenden Variablen zur Zeit t erfüllen, soll das Gebiet g heißen.

Wir können den Inbegriff der beiden Partikeln jedenfalls als ein mechanisches System betrachten, für welches also nach dem Liouville'schen Satze ¹⁾

1) L. Boltzmann, l. c. p. 75, auch bei Kirchhoff, Vorles. IV. p. 144 und Jacobi, Dynamik p. 93.

$$(11) \int d\xi_1 \cdots dr_1 \cdot d\xi_2 \cdots dr_2 = \int d\xi'_1 \cdots dr'_1 \cdot d\xi'_2 \cdots dr'_2,$$

wobei das erste Integral zu erstrecken ist über das Gebiet G , das zweite über das ihm entsprechende Gebiet g . Die Gleichung gilt unabhängig davon, ob die Molekeln zu Anfang der Zeit oder zur Zeit t in Wechselwirkung standen oder nicht. Desgleichen gilt Formel (11), wenn die Partikeln während der ganzen Zeit t überhaupt niemals kollidierten, in welchem Falle die beiden Gebiete G und g je in zwei getrennte Gebiete G_1 und G_2 , resp. g_1 und g_2 zerfallen.

Außerdem folgt ganz allgemein aus dem Prinzip von der Erhaltung der Energie die Gleichung:

$$(12) E_1 + E_2 + \Psi = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \psi.$$

Auch diese Gleichung gilt unabhängig davon, ob ein Zusammenstoß erfolgt oder nicht, da zu jeder Zeit, wo keine Wechselwirkung stattfindet, Ψ resp. ψ gleich Null wird.

Für die Anzahl der Molekelpaare, für welche zu Anfang der Zeit die Werte der ihre Lage und Zustand bestimmenden Variablen das Gebiet G erfüllten, gilt

$$(10) dN = A_1 \cdot A_2 \cdot e^{-\frac{2}{a^2}(E_1 + E_2 + \Psi)} \int d\xi_1 \cdot d\eta_1 \cdots dr_1 \cdot d\xi_2 \cdots dr_2.$$

Unter Berücksichtigung von Gleichungen (11) und (12) geht dieser Ausdruck über in

$$(13) dN = A_1 A_2 e^{-\frac{2}{a^2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \Psi)} \int d\xi'_1 \cdots dr'_1 \cdot d\xi'_2 \cdots dr'_2,$$

wobei die Integration über das dem Gebiete G entsprechende Gebiet g zu erstrecken ist.

Die Molekelpaare, für welche zur Zeit t die Werte der Variablen das Gebiet G erfüllten, sind nun identisch mit den Molekelpaaren, für welche die Werte der Variablen zur Zeit t das Gebiet g erfüllen. Die Gleichung (13) gibt mithin auch die Anzahl dieser zweiten Molekelpaare. Die Berechnung der Anzahl der Partikelpaare, für welche die Werte der Variablen zum Zeit-

umfang ($t=0$) das Gebiet g erfüllen, kann wieder nach (10) erfolgen, man hat in jener Formel nur E_1, E_2, Ψ und das Gebiet G mit $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \psi$ und g zu vertauschen. Dadurch erhält man genau wieder den Ausdruck (13) und zwar wieder ganz unabhängig davon, ob überhaupt Wechselwirkung stattgefunden hat oder nicht. Nun war aber das Gebiet G sowohl als das dadurch bestimmte Gebiet g ganz beliebig gewählt, also ist für beliebige Gebiete die Anzahl der Molekelpaare, für welche die Werte der Variablen innerhalb derselben liegen, zur Anfangszeit und zur Zeit t die gleiche. Die Zustandsverteilung ist folglich auch unter Berücksichtigung der Kollisionen ungeändert, d. i. stationär geblieben.

Bisher war immer die Zeit t so kurz gewählt, daß in ihr nur ein Zusammenstoß zweier Molekeln stattfinden konnte. Da jedoch, wie eben bewiesen, nach Verlauf der Zeit t dieselbe Zustandsverteilung wie zur Zeit $t=0$ herrscht, so steht nichts im Wege, dieselbe Schlußweise auf eine weitere, gleichlange Zeit t vorzunehmen und beliebig oft zu wiederholen. Die Zustandsverteilung muß zu jeder Zeit notwendig immer dieselbe bleiben.

§. 7. Fortsetzung der Boltzmannschen Ableitung von κ .

Nachdem in den vorigen Paragraphen bewiesen ist, daß die Zustandsverteilung ohne Bevorzugung einer bestimmten Richtung des Raumes besteht, dieselbe auch durch Kollisionen der Molekeln des Gases nicht gestört wird, kehren wir zur Betrachtung des Verhältnisses $\frac{U_r}{U_p}$ zurück.

Aus den bisherigen Ausführungen ergibt sich sofort, daß die Zahl der Moleküle, bei denen $\xi, \eta, \zeta, p, q, r$ in den Intervallen $d\xi, d\eta, d\zeta, dp, dq, dr$ liegen, gleich ist:

$$A \cdot e^{-\frac{m(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + Pp^2 + Qq^2 + Rr^2}{\alpha^2}} d\xi d\eta d\zeta dp dq dr.$$

Daraus folgt¹⁾:

$$\frac{U_r}{U_p} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (Pp^2 + Qq^2 + Rr^2) e^{-\frac{m(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + Pp^2 + Qq^2 + Rr^2}{a^2}} d\xi d\eta d\zeta dp dq dr}{\int_{-\infty}^{+\infty} m(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) e^{-\frac{m(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + Pp^2 + Qq^2 + Rr^2}{a^2}} d\xi d\eta d\zeta dp dq dr}$$

Führt man nun folgende Substitutionen ein:

$$\begin{array}{l|l} \xi \sqrt{m} = \xi'' & p \sqrt{P} = p'' \\ \eta \sqrt{m} = \eta'' & q \sqrt{Q} = q'' \\ \zeta \sqrt{m} = \zeta'' & r \sqrt{R} = r'' \end{array}$$

so erhält der Bruch die Form:

$$\frac{U_r}{U_p} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (p''^2 + q''^2 + r''^2) e^{-\frac{\xi''^2 + \eta''^2 + \zeta''^2 + p''^2 + q''^2 + r''^2}{a^2}} d\xi'' d\eta'' d\zeta'' dp'' dq'' dr''}{\int_{-\infty}^{+\infty} (\xi''^2 + \eta''^2 + \zeta''^2) e^{-\frac{\xi''^2 + \eta''^2 + \zeta''^2 + p''^2 + q''^2 + r''^2}{a^2}} d\xi'' d\eta'' d\zeta'' dp'' dq'' dr''}$$

Die Integration der 6 Variablen ist auch hier wieder durch ein einziges Integralzeichen ausgedrückt. Der Wert des Bruches ist gleich 1, da im Zähler und Nenner nur die Bezeichnung der Integrationsvariablen verschieden ist, also $\frac{U_r}{U_p} = 1$. Führen wir diesen Betrag in Gleichung (2) (Seite 10) ein, so wird

$$\frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{1}{3} = 1,33 \dots$$

Nun sei die Molekel ein Rotationskörper und die r -Achse die Symmetrieachse, wobei $P=Q$ wird. Bei einer jeden Molekel kann dann r durch nichts geändert werden, da jeder Stoß durch die Achse der Partikel geht. Es verhält sich mithin so, wie wenn bei allen Molekeln $r=0$ wäre. Um für diesen Fall die aufgestellten Ausdrücke und Gleichungen gültig zu

¹⁾ Kirchhoff, IV. p. 170.

machen, haben wir überall das Differential dr fortzulassen, $r=0$ und $P=Q$ zu setzen. Demnach ist hier:

$$\frac{U_r}{U_p} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (p''^2 + q''^2) e^{-\frac{\xi''^2 + \eta''^2 + \zeta''^2 + p''^2 + q''^2}{a^2}} d\xi'' d\eta'' d\zeta'' dp'' dq''}{\int_{-\infty}^{+\infty} (\xi''^2 + \eta''^2 + \zeta''^2) e^{-\frac{\xi''^2 + \eta''^2 + \zeta''^2 + p''^2 + q''^2}{a^2}} d\xi'' d\eta'' d\zeta'' dp'' dq''}$$

Der Zähler ist zweimal, der Nenner dreimal so groß als

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \xi''^2 e^{-\frac{\xi''^2 + \eta''^2 + \zeta''^2 + p''^2 + q''^2}{a^2}} d\xi'' d\eta'' d\zeta'' dp'' dq''$$

Mithin: $\frac{U_r}{U_p} = \frac{2}{3}$; also $\frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{2}{5} = 1,40$.

§ 8. Herleitung der Werte für κ nach den Maxwell'schen Annahmen.

Im Gegensatz zu dieser Auffassung von Boltzmann¹⁾, der, wie bereits bemerkt, derartige Ableitungen zuerst gemacht hat, ging Maxwell von der Annahme aus, daß die Atome in der Molekel durchaus frei beweglich seien. Er gelangte zu dem Resultat, daß für einatomige Gase der Wert $\kappa = 1,66$., für zweiatomige ein Wert $\approx 1,33$.. und für mehratomige ein solcher $\approx 1,22$.. maßgebend sei.

Dieses Resultat kann aus einer Bemerkung zur kinetischen Theorie mehratomischer Gase von F. Richarz²⁾ einfach bewiesen werden.

Nach dem Avogadro'schen Satze ist bekanntlich die Anzahl der Molekeln in einem bestimmten Volumen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur für alle Gase die nämliche. Wir wollen nun ein Gas mit mehratomigen Molekeln, etwa Sauerstoff, mit

1) L. Boltzmann, Sitzungsber. d. Wiener Akad. 74, p. 553, 1878.

2) Wied. Ann. 67 p. 702. 1899; 48 p. 467 u. 708, 1893.

einem von einatomigen Molekeln, etwa Helium unter den Avogadro'schen Bedingungen vergleichen. Bei der Gleichheit des Druckes ist die Energie der fortschreitenden Bewegung jeder der mehratomigen Gasparkeln genau gleich der einer einatomigen Heliummolekel. Aus der Temperaturgleichheit folgt nach der Boltzmann'schen Theorie mehratomiger Gasmolekeln¹⁾ oder auch nach den mechanischen Analogien vom zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie, daß die gesamte mittlere Bewegungsenergie eines Atoms, die sich aus der Energie der fortschreitenden und der der intramolekularen Bewegung zusammensetzt, gleich ist der gesamten Energie der Heliummolekel. Diese ist jedoch identisch gleich der Energie der progressiven Bewegung dieser Molekeln. Die gesamte mittlere Bewegungsenergie eines Sauerstoffatoms ist demgemäß gleich der Energie der fortschreitenden Bewegung der Helium- und auch der Sauerstoffmolekel. Allgemein mathematisch ausgedrückt lautet dies:

$$\frac{U_r + U_p}{n} = U_p,$$

wo n die Anzahl der Atome in der Molekel darstellt. Auf Seite 10 hatten wir nun gefunden:

$$\kappa = 1 + \frac{2}{3} \frac{U_p}{U_p + U_r},$$

also bei freier Beweglichkeit der Atomen in der Molekel:

$$\kappa = 1 + \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{n}.$$

Für einatomige Gase ergibt sich natürlich wieder für κ der Wert 1,66.., für zweiatomige der 1,33..., während den dreiatomigen Gasen nach Maxwell der Wert $\kappa = 1,22..$ zukommt und so fort.

§ 9. Veranlassung zu vorliegender Arbeit und Ziel derselben.

Nach diesen Überlegungen kommen also einem zweiatomigen Gase die Werte $\kappa = 1,40$ oder $\kappa = 1,33..$ zu, je

1) Sitzungsber. der Wien. Akad. math. Cl. 53 p. 195, 1866; 63 p. 712, 1873; 90 p. 231, 1884.

nachdem man die Boltzmann'sche oder die Maxwell'sche Theorie zugrunde legt. Tatsächlich wird jedoch kein Gas vollkommen eine der beiden Voraussetzungen erfüllen, es wird weder nur aus vollkommen starren Molekeln noch allein aus Molekeln mit vollkommen frei beweglichen Atomen bestehen können. Vielmehr wird das Gas sich in seinem κ -Wert nur mehr oder weniger einem der beiden Grenzwerte nähern. Jedes zweiatomige Gas ist prinzipiell als ein Gemisch von Molekeln aufzufassen, die zum Teil sich wie starr verhalten, zum Teil aber auch umgekehrt wie aus 2 frei gegeneinander beweglichen Atomen zusammengesetzt. Daraus erhellt sofort, daß alle Werte für κ von zweiatomigen Gasen notwendig zwischen 1,33... und 1,40 liegen müssen, diesen Grenzen beliebig nahe kommen können, jedoch sind Werte von κ größer als 1,40 nach den angestellten Betrachtungen ausgeschlossen.

Die experimentell gefundenen κ -Werte, die für fast alle Gase mit ziemlicher Genauigkeit vorliegen, haben mit guter Übereinstimmung jene Theorie bestätigt¹⁾. Bei einer im hiesigen Institut durch E. Rohlf²⁾ ausgeführten κ -Bestimmung von reinem elektrolytischen Sauerstoff fand dieser den abnorm hohen Betrag $\kappa = 1,450$. Durch systematische oder Versuchsfehler ließ sich diese Abweichung von allen bisher bekannten Werten durchaus nicht erklären, sodaß eine prinzipiell andere Ursache, die sich zunächst nicht erklären ließ, die Erhöhung von κ und damit vielleicht eine Annäherung an den einatomigen Zustand des verwendeten Sauerstoffs herbeigeführt haben mußte.

Daraufhin unterzog Herr Küster im hiesigen Institut den Rohlf'schen Wert einer Nachprüfung und fand tatsächlich als Normalwert κ_{O_2} nahezu gleich 1,40³⁾, wie er von der Theorie gefordert wird. Verwandte er jedoch zu seinen Versuchen Gas, das nach Passieren der Reinigungs- und Trockenvorlagen längere Zeit über Phosphorpentoxyd gestanden hatte, so beobachtete er höhere κ -Werte bis zu 1,43.

1) Eine Zusammenstellung von κ -Werten s. bei Landolt u. Börnstein, Phys. chem. Tabellen, Berlin 1905 p. 407 ff.

2) E. Rohlf, Inaug. Diss. Marburg 1909, p. 13 ff.

3) Küster, Inaug.-Diss. Marburg 1911.

Herr Prof. Dr. F. Richarz kam daher auf die Vermutung, daß diese merkwürdige Beobachtung mit einer Ionisation des Sauerstoffgases zusammenhängen könne. Sowohl Rohlf als auch Küster hatten nämlich zu ihren Versuchen $P_2 O_5$ als Trockenmittel verwandt, welches nach R. Schenck¹⁾ in frischem Zustand durch Beimischung von $P_4 O_6$ ionisierend wirkt.

Bestärkt wurde noch diese Vermutung durch eine Reihe von Versuchen, bei der Küster das verwendete Gas der Einwirkung einer kräftigen Ionisationsquelle unterwarf. Bestrahlte er nämlich seine trockene Luft enthaltende Versuchsröhre mit Röntgenstrahlen, so ermittelte er nach einer Bestrahlung von 20 Minuten ein Hinaufgehen des κ_{Luft} -Wertes von 1,40 bis auf 1,4558²⁾).

Anschließend an diese Versuche stellte mir Herr Prof. Dr. F. Richarz die Aufgabe, den Einfluß verschiedener Ionisatoren auf Sauerstoff, Luft und einige andere Gase zu untersuchen.

1) Schenck u. Mihr, Ber. d. deutschen chem. Ges. 1906 (2) 39 p. 1506.

2) Küster, l. c. p. 40.

Spezieller Teil.

I. Die akustische Methode zur κ -Bestimmung.

Sowohl Rohlf als auch Küster hatten ihre κ -Bestimmungen nach der akustischen Methode durchgeführt, und da ich speziell die von Küster begonnenen Untersuchungen fortzuführen hatte, hielt ich mich, soweit angängig, an die von ihm verwandte Anordnung der Versuche.

Die akustische Methode fußt auf der von Laplace¹⁾ hergeleiteten Beziehung, nach der die Schallgeschwindigkeit v in einem Gase gleich ist dem Ausdruck

$$v = \sqrt{\frac{p \cdot \kappa}{\varepsilon}}$$

worin κ das Verhältnis der spezifischen Wärmen $\frac{c_p}{c_v}$, p den Druck des zu untersuchenden Gases und ε seine Dichte bedeuten.

Die Größen ε und p sind immer direkt meßbar, während die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit v nur bei Luft unmittelbar möglich ist.

Für andere Gase bestimmt man die Schallgeschwindigkeit aus der Wellenlänge stehender Wellen, ähnlich der bekannten Kundtschen Versuchsanordnung zur Ermittlung von λ mittels Staubfiguren. Schallgeschwindigkeit, Wellenlänge und Fortpflanzungsgeschwindigkeit sind durch die Beziehung verknüpft: $v = \lambda \cdot \nu$, wo ν die Schwingungszahl und λ die Wellenlänge

1) Laplace-Kundt, Pogg. Ann. 127, 497, 1866; 135, 337, 527, 1869; 128, 337, 496, 1866.

bezeichnet. Durch Einsetzen dieses Wertes von v in die letzte Gleichung ergibt sich

$$\kappa = \frac{v^2 \cdot \lambda^2 \cdot \varepsilon}{p}.$$

Betrachtet man nun statt des einen Gases zwei verschiedene Gase unter demselben Druck p , so gelten für denselben Ton, also gleiche Schwingungszahl ν die beiden Gleichungen:

$$\kappa_1 = \frac{\nu^2 \cdot \lambda_1^2 \cdot \varepsilon_1}{p}$$

$$\kappa_2 = \frac{\nu^2 \cdot \lambda_2^2 \cdot \varepsilon_2}{p}$$

wo die Indizes 1 und 2 die Zugehörigkeit zu den einzelnen Gasen andeuten. Durch Division der beiden Gleichungen erhält man

$$\kappa_2 = \kappa_1 \frac{\lambda_2^2 \cdot \varepsilon_2}{\lambda_1^2 \cdot \varepsilon_1}$$

Benutzt man also neben dem Versuchsrohr mit dem zu untersuchenden Gase ein genau gleiches Vergleichsrohr mit einem anderen Gase, dessen κ -Wert genau bekannt ist, so fällt die Schwingungszahl des zur Wellenerregung verwandten Tones aus der Formel heraus. Als Vergleichsgas (Gas 1) wurde stets Luft genommen mit $\kappa_1 = 1,4048^1$. Bei Gleichheit von Druck und Temperatur verhalten sich nun die Dichten zweier Gase wie ihre Molekulargewichte; die Formel gestaltet sich also zu

$$\kappa_2 = \frac{\lambda_2^2}{\lambda_{Luft}^2} \cdot \frac{M_2}{M_{Luft}} \cdot \kappa_{Luft} = 1,4048 \cdot \frac{\lambda_2^2}{\lambda_{Luft}^2} \cdot \frac{M_2}{28,95}$$

wenn das mittlere Molekulargewicht von Luft gleich 28,95 ist. Der κ -Wert des zweiten Gases läßt sich also durch bloße Wellenlängenmessungen berechnen.

Bei der Füllung beider Rohre mit dem gleichen Gas dient zur Ermittlung der Abhängigkeit des κ -Wertes von der Temperatur die Relation

$$\kappa_2 = \kappa_1 \frac{\lambda_2^2 (1 + \alpha t_1)}{\lambda_1^2 (1 + \alpha t_2)}$$

worin α der Ausdehnungskoeffizient des Gases ist und κ_2 den gesuchten Wert bei der neuen Temperatur t_2 angibt.

1) siehe Everts, Inaug.-Diss. Marburg 1911, p. 30.

Die Verwendung zweier gleicher Versuchsröhren hat dann noch den großen Vorteil, daß die Korrekturen, die durch die Verzögerungen, welche der Schall infolge Wärmeleitung, Reibung des Gases an den Röhrenwänden usw. erleidet, herausfällt, wenn man die Weite der Rohre nicht zu eng wählt.

II. Die von K. H. Küster benutzte Anordnung der akustischen Methode.

1. Die Theorie dieser Versuchsanordnung.

K. H. Küster verwandte zu seinen Versuchen eine modifizierte Form der akustischen Methode, die sogenannte Quincke'sche Resonanzmethode¹⁾.

In einer Glasröhre ist ein Stempel verschiebbar angebracht, der ihren Querschnitt nahezu ausfüllt und so eine Luftsäule von variabler Länge abschließt, die von der Mündung des Rohres bis zum Stempel reicht. Als Schallquelle dient ein vor dem einen Ende der Röhre angebrachtes Telephon, das die veränderliche Luftsäule in stehende Schwingungen versetzt. Stempel und Schaft sind durchbohrt und lassen sich mittels eines Vakuumschlauches und Gehörknopfes mit dem Ohre verbinden. Durch Abhören ist man imstande, die in dem Rohre scharf ausgeprägten Maxima resp. Minima des Mitschwingens aufzufinden. Der Abstand je zweier Maxima oder Minima ist gleich der halben Wellenlänge des verwandten Tones.

2. Die praktische Ausführung dieser Versuche und daraus sich ergebende Verbesserungen der Versuchsanordnung.

Nach diesen kurzen prinzipiellen Erörterungen der Meßmethode will ich den Apparat selbst, so wie ich ihn von Dr. Küster übernahm und für meine Vorversuche benutzte, kurz beschreiben und die Änderungen, die ich an der Meßmethode traf, erläutern.

1) Quincke: Wied. Ann. 63, 66, 1898; Kalähne, Hab. Schrift Heidelberg 1902; Ann. d. Phys. 11, 225, 1902; Fürstenau, Inaug.-Diss. Gießen 1908, auch Berlin, Verlag v. R. Trenkel; Wenz, Diss. Marburg 1909; Robitzsch, Diss. Marburg 1911.

Die beiden gleichen Meßröhren bestanden aus ca. 2,5 cm weiten und 1,20 m langen Glasrohren, die durch entsprechend angebrachte Hähne mit den zu untersuchenden Gasen gefüllt werden konnten.

Zur Messung des Abstandes zweier Maxima diente ein am Stempel befestigter Zeiger, der über einem Millimetermaßstabe spielte. Vor einem jeden Versuche mußte zunächst untersucht werden, ob die Telephone auch gut ausgeprägte Maxima gaben und durch Variieren des Abstandes von Telefonmembran und Magnet wurde, wie Küster angegeben hat, sodann ein hoher harmonischer Oberton so verstärkt, daß man innerhalb eines jeden Maximums auf diesen ganz kurz mitklingenden Ton einzustellen imstande war. Dabei empfand ich den Übelstand, über den auch Küster¹⁾ klagt, daß diese Einstellung häufig schwierig zu erzielen war, ja mitunter auch ganz versagte, vielleicht infolge gewisser, durch physiologische Momente bedingte Einflüsse.

Um diesen lästigen Zufälligkeiten auszuweichen, versuchte ich, ob nicht die Resonanz wesentlich besser beobachtet werden könne durch ein Telefon oder Mikrophon, das ich als Stempel in dem Rohre anbrachte. Da weder Telephone noch Mikrophone von der Kleinheit, wie ich sie für meine Rohre brauchte, im Handel erhältlich sind, machte ich den Versuch, mir Mikrophone von 2,3 cm Durchmesser selbst anzufertigen. Diese Kohlenkörnermikrophone, deren Empfindlichkeit durch Regulieren der durch sie geschickten Stromintensität variierbar ist, baute ich in Versuchs- und Kontrollrohr ein und kuppelte sie induktiv mit einem guten Telefon, an dem ich nunmehr die Maxima stellen abhorchte.

Durch diese Methode gelang es mir, eine größere Genauigkeit der Messung zu erzielen und mich gleichzeitig frei zu machen von jenen erwähnten Störungen.

Weiter glaubte ich die Genauigkeit der Messungen noch erhöhen zu können, wenn ich anstatt der gewöhnlichen kleinen Dosentelephone als Schallquelle größere, bessere mit großem permanenten Hufeisenmagneten benutzte. Versuche mit solchen

1) Küster l. c. p. 28.

Telephonen zeigten, daß sich selbst in ca. 6 cm weiten Röhren die stehenden Wellen noch recht gut ausbilden und sehr übereinstimmende Werte für die Wellenlängen liefern.

Endlich empfand ich es als Mangel der vorhandenen Apparatur, bei jeder einzelnen Einstellung des Stempels die Stellung des Zeigers auf der Skala ablesen und notieren zu müssen. Ich beschloß deshalb, diese Stellen mechanisch zu registrieren, wie es von Robitzsch¹⁾ im hiesigen Institut mit gutem Erfolge geschah.

Alle diese Überlegungen und Versuche bewiesen mir, wie weit die Methode der Verfeinerung fähig war, allerdings auf Kosten der Einfachheit der Apparatur.

Gleichzeitig schien mir jedoch die wesentlich einfachere Handhabung des Apparates und die größere Genauigkeit der einzelnen Wellenlängenbestimmungen einen Neuaufbau reichlich zu lohnen. Daher entschloß ich mich, von der Verwendung der übernommenen Anordnung abzusehen und an einen Neuaufbau heranzutreten.

III. Die endgültige Versuchsanordnung.

Die von mir benutzte Versuchsanordnung gliedert sich in vier ihrer Bedeutung nach von einander getrennte Teile: in die Meßröhren, die Schallquelle und Abhörvorrichtung, die Bestrahlungsquellen und endlich die Gasdarstellung und Reinigung.

1. Die Meßröhren.

Da mir die zu untersuchenden Gase in beliebigen Mengen zur Verfügung standen, brauchte ich keinen Wert auf kleine Abmessungen des wichtigsten Teiles der Apparatur, der Meßröhren zu legen. Um die gleichzeitige Bestrahlung eines möglichst großen Gasvolumens zu ermöglichen, entschloß ich mich zur Verwendung beträchtlich weiterer Röhren. Ich wählte ihre Weite so, daß ich die im Handel erhältlichen 57 mm im Querschnitt messenden Mikrophonkapseln als Stempel benutzen

1) M. Robitzsch, Inaug.-Diss. Marburg 1910 p. 18.

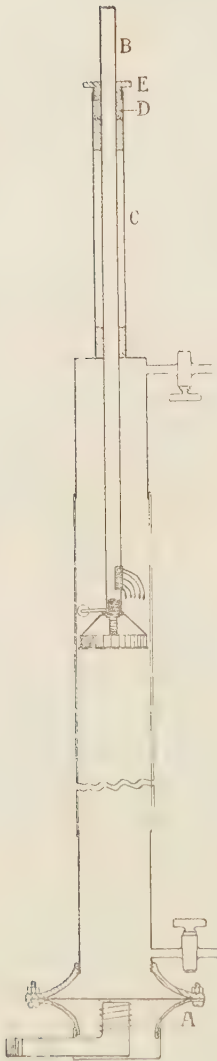


Fig. 1.

konnte und erreichte damit, daß der Einfluß von Reibung und Wärmeleitung, der von H. v. Helmholtz und Kirchhoff¹⁾ berechnet ist, sicher nicht in Betracht kam.

Die beiden übrigens ganz gleichen Meßröhren bestanden aus Glasröhren von ca. 90 cm Länge und einer lichten Weite von 61 mm bei einer Wandstärke von 1 mm. In beide Enden waren Messingrohre von 13 cm Länge und 60 mm äußerer Weite eingekittet, die ein festes Montieren des ganzen Rohres auf einem Grundbrett ermöglichten und Spannungen, die für so weite Glasröhre leicht verhängnisvoll werden können, nach Möglichkeit fernzuhalten.

Beide Versuchsröhren waren nebeneinander in horizontaler Lage auf dem Experimentiertisch befestigt, um möglichste Gleichheit der Versuchsbedingungen zu erzielen.

Das als Schallquelle dienende Telephon war ein Präzisions-Telephon mit 200 Ohm Widerstand und extra kräftigem Hufeisenmagneten, sowie variierbarem Abstand von Magnet und Eisenmembran, bezogen von Simens und Halske, Berlin. Um das Telephon an der Apparatur anbringen zu können, entfernte ich den vor der Membran befindlichen Holzteil und ersetzte ihn durch eine trompetenförmig gestaltete Messingkappe A (Fig. 1). Dieselbe war an der Öffnung des Trichters sauber plan gedreht zu einem 10 mm breiten Ring von 84 mm Weite,

1) Kundt, Pogg. Annalen 1868, 135, p. 177; Helmholtz, Wissenschaftl. Abh. 1, p. 338; Kirchhoff, Ann. 1868, 134, p. 177; Schneebeli, Ann. 1869, 136, p. 296; Webster Low, Wied. Ann. 1894, 52, p. 641; Stevens, Drudes Ann. 1902, 7, p. 285; F. A. Schulze, Marb. Sitzungsber. 1903, p. 59—64.

den ich mit Dichtungsnuten versah. Große Mühe bereitete mir die völlige Abdichtung der Membran gegen die Kappe. Sie gelang mir schließlich durch einen Ring aus 1 mm dickem Paragummi, den ich am Innenrande durch Überziehen mit einer dünnen Lackschicht gegen Ozon unangreifbar machte. Die Befestigung von Kappe und Telephon geschah mittels 5 Mutterschrauben, wobei sorgfältig auf ein gleichmäßiges Anpressen der Eisenmembran geachtet werden mußte, damit nicht etwa Spannungen entstanden, die ein gleichmäßiges Schwingen der ganzen Membran erheblich stören konnten. Das vordere Ende der Messingkappe A verjüngte sich bis zur Weite von 60 mm und ließ sich auf das Versuchsrohr aufschrauben. Somit war auf dieser Seite ein vollkommen dichter Verschuß der Meßröhre erzielt.

In der Röhre war ein ca. 160 cm langer Stempel verschiebbar, er bestand aus einem 13 mm weiten Messingrohr mit 1 mm Wandstärke. An seinem in das Versuchsrohr hineinragenden Ende war der Stempel mit einem Hartgummipfropfen luftdicht verschlossen, der eine Gabel aus Messingblech trug, auf die die Mikrophonkapsel aufgelötet war. Die beiden Zuführungsdrähte zum Mikrophon waren ebenfalls luftdicht durch den Stöpsel geführt und durch den Stempel nach außen geleitet. Um ein geräuschloses Verschieben des Mikrophons innerhalb der Röhre herbeizuführen, befestigte ich ein in einem Lager leicht bewegliches Hartgummirädchen von 15 mm Durchmesser unmittelbar hinter dem Mikrophon so auf der Führungsstange, daß die Peripherie der Kapsel durch das Rädchen um 1 mm überragt wurde. Auf diese Weise vermied ich gleichzeitig die Berührung von Mikrophon und Röhrenwand, welche durch die dabei entstehenden kratzenden Geräusche die Messungen sehr erschwert haben würde.

Das zweite Ende der Versuchsrohre war verschlossen durch eine eingeschraubte Messingscheibe mit 25 mm weiter Bohrung, in die ein passendes, 30 cm langes Rohr eingelötet war. Diese Messingröhre enthielt noch eingelötet in der aus Fig. 1 ersichtlichen Weise zwei Ringe von je 3 cm Länge, die den zwischen den Röhren B und C entstehenden Hohlraum vollkommen verschlossen, während das äußere Ende D als

Stopfbüchse eingerichtet war. Diese Stopfbüchse füllte ich mit Hanf, den ich vorher mit Hahnfett tränkte und prefte ihn durch eine Verschraubung E in gewünschtem Maße zusammen.

Schmierte ich nun noch den sauber polierten Stempelschaft mit etwas Hahnfett ein, so war eine leichte Beweglichkeit des durch die erläuterte Einrichtung zugleich in guter Führung laufenden Stempels bei genügender Abdichtung gesichert.

Zur Zuführung und Ableitung des Gases endlich waren an den beiden äußersten Enden der Meßröhren kurze Messingröhren eingelötet, in die mittels Siegelacks Glashähne eingekittet wurden.

Bei dieser Anordnung hatte ich einen vollkommenen Abschluß des Gases in der Versuchsröhre erreicht, wodurch ich die Gewißheit hatte, daß das eingeschlossene Gas nicht durch Diffusion mit der äußeren Luft verunreinigt werden konnte.

Zu der auf S. 31 erwähnten Registrierung der ausgezeichneten Punkte im Rohre verband ich eine von einem Schlitten geführte Eichenholzleiste von 120 cm Länge durch einen Messingbügel starr mit der parallel verlaufenden Führungsstange und brachte senkrecht zur Ebene der Stange in entsprechender Weise in einem Lager ein scharfes Messingrädchen an, das sich gegen die Leiste bewegen ließ. Auf der Leiste befestigte ich einen Streifen von Kartonpapier. Hatte ich durch Abhören eine Maxima- resp. Minimastelle aufgefunden, so brauchte ich nur das Rädchen gegen den Streifen zu drücken und erhielt so scharfe Striche in Abständen von je $\frac{\lambda}{4}$. Auf diese Weise konnte ich jeden Versuch nachträglich ausmessen und Ablesefehler vermeiden.

2. Die Schallquelle und Abhörvorrichtung.

Von großer Wichtigkeit für tadelloses Funktionieren der Resonanzmethode ist die gute Beschaffenheit der Tonquelle. Dieselbe muß vor allem absolut konstant sein, von äußeren Einflüssen unabhängig und endlich längere Zeit ohne jede Wartung arbeiten.

Alle diese Eigenschaften besitzt in befriedigender Weise das durch einen Saitenunterbrecher¹⁾ betriebene Telephon als Schallquelle.

Da ich den von Küster benutzten Saitenunterbrecher erst einer Umänderung unterziehen mußte, bevor er sich als für meine Versuche zuverlässig erwies, will ich seine Konstruktion kurz beschreiben.

Eine 13 cm lange und 0,2 mm dicke Stahlsaite war zwischen zwei auf dem Grundbrett des Ganzen befestigten Holzsäulen ausgespannt. Das eine Ende der Saite war fest, während das andere um einen Wirbel geschlungen war, durch den die Spannung der Saite beliebig verändert werden konnte. In der Mitte der Saite war ein 0,3 mm dicker Platinstift angelötet, der in ein kleines bis zum Rande mit Quecksilber gefülltes Näpfchen tauchte. Dasselbe war zentrisch in einem weiteren, höheren Gefäß befestigt, das absoluten Alkohol enthielt. Der *Hg*-Meniskus ließ sich mit dem Näpfchen vertikal durch Mikrometerschraube verstellen. Die Saite schwang zwischen den entgegengesetzten Polen zweier kräftiger Elektromagnete, deren abgewandte Pole auf einem förmig geschmiedeten Eisen befestigt waren. Die Anordnung war so getroffen, daß die Saite parallel zu den Stirnflächen der Magnetpole lag und Saite und gemeinsame Achse beider Magnete in einer horizontalen Ebene lagen.

Wird die Saite von einem elektrischen Strom durchflossen, so erleidet sie durch das Magnetfeld eine Ablenkung aus ihrer Lage nach oben oder unten, je nach der Stromrichtung. Die Elektromagnete waren an die Institutsleitung von 65 Volt angeschlossen, während durch die Saite der Strom zweier Akkumulatoren floß. In diesem Stromkreis waren außer Saite und *Hg*-Kontakt noch ein Regulierwiderstand sowie die Telephone der Meßröhren enthalten. Da der vom Unterbrecher erzeugte pulsierende Gleichstrom kein ruhiges Arbeiten der Telephone ermöglicht, wie es im Fernsprechwesen schon lange bekannt

1) M. J. Pupin, Lill. American Journ. (3) 1893; 45, 325; L. Arons, Wied. Ann. 66, p. 1177, 1898; Orlich, Elt. Zeitschr. 502, 1903; Kalähne, Ann. 11, p. 235, 1903; Fürstenau, Diss. Gießen, p. 12, 1908.

ist, so wurde der Unterbrecherstrom in einer der dort üblichen Induktionsspulen¹⁾ auf Wechselstrom transformiert.

Die Stromrichtung ist nun so anzunehmen, daß die Saite durch das Magnetfeld einen Antrieb nach oben erhält, wodurch der Quecksilberkontakt gelöst und damit der Strom unterbrochen wird. Vermöge ihrer Elastizität schnellte die Saite zurück, der Kontakt wird wieder geschlossen, die stromdurchflossene Saite abermals abgelenkt und so fort in steter Wiederholung.

Die Unterbrechungszahl, also die Tonhöhe ist abhängig von Länge, Dicke und Spannung der Saite und von ihrem Material. Für die bei meinen Messungen meist verwandten Töne erwies sich Stahldraht von 0,2 mm Durchmesser am besten geeignet.

Hatte sich einige Zeit nach dem Einschalten die Saite infolge ihres hohen spezifischen Widerstandes etwas erwärmt, so bildete sich ein stationärer Zustand aus, sodaß die Tonhöhe längere Zeit (etwa $\frac{3}{4}$ Stunde) vollständig konstant blieb. Man mußte nur für eine genügend feine Einstellung der Höhe der Quecksilberkuppe sorgen. Die oberflächliche Oxydation des Hg vermied der darüberstehende absolute Alkohol auf die oben erwähnte Weise, während geringe abgespritzte Quecksilbertropfchen über den Rand des kleinen Näpfchens ablaufen konnten.

Endlich ist noch zu bemerken, daß der Unterbrecher durchaus erschütterungsfrei aufgestellt sein muß, weshalb ich ihn in einem besonderen, sonst unbenutzten Raume aufstellte, wodurch auch keine etwa direkt zum Ohre gelangenden Schallwellen bei den Messungen stören konnten.

Die das Meßrohr abschließende Telephonmembran erregt durch ihr Vibrieren die im Meßrohre befindliche Gassäule zu stehenden longitudinalen Wellen, die auch die Mikrophonmembran je nach ihrer Stellung im Rohre mehr oder weniger zum Mitschwingen bringen. Das Mikrophon bildete mit einem Regulierwiderstand und einem wieder wie oben induktiv gekuppelten Telephon den Stromkreis eines Akkumulators. Dieses

1) Telephoninduktionsspulen, Reichspostmodell (Simens u. Halske, Berlin).

Telephon schwingt natürlich durch die im Mikrophon hervorgerufenen Schwankungen der Stromintensität in demselben Takte wie die Schallquelle. Diese Abhörvorrichtung gestattete leicht, die Lage der Maxima und Minima mit großer Genauigkeit zu bestimmen.

Zunächst hatte ich beabsichtigt, die Beobachtungsmethode statt einer subjektiven zur objektiven zu gestalten, indem ich entweder den intermittierenden Gleichstrom des Mikrophones oder den Wechselstrom der eingeschalteten Induktionsspule durch Ausschläge eines geeigneten Instrumentes, z. B. eines Saitengalvanometers schickte. Leider war jedoch kein hierfür geeignetes Instrument im Institut vorhanden, auch gestatteten die verfügbaren Mittel die Anschaffung eines solchen nicht, weshalb ich von dieser Versuchsanordnung absehen mußte und die oben erwähnte Methode verwandte.

3. Die Bestrahlungsquellen.

Bei meinen Versuchen setzte ich die im Versuchsrohre eingeschlossenen Gase der Bestrahlung ionisierender Agentien aus und zwar verwandte ich nacheinander Röntgenstrahlen, ultraviolette Licht, die stillen Entladungen eines hochgespannten Wechselfeldes und Radiumstrahlen. Wie ich diese Energiequellen an meiner Apparatur anbrachte, will ich im folgenden kurz erläutern.

a) Anordnung der Röntgenröhre.

Zur Einwirkung von Röntgenstrahlen auf das zu untersuchende Gas verwandte ich Röntgenröhren ganz verschiedener Größen von 14 cm bis 20 cm Kugeldurchmesser, bezogen von Gundelach, Gehlberg in Thüringen. Zur Speisung diente ein größeres Induktorium von ca. 35 cm Schlagweite mit Wehneltunterbrecher. Die primäre Stromstärke betrug durchschnittlich 13—15 Ampère bei 65 Volt Spannung.

Bei elektrolytischen Unterbrechern sind bekanntlich größere Stromschwankungen des Netzes nicht zu umgehen. Da das Institut nur eine Akkumulatorenbatterie von 65 Volt Spannung

besitzt, ließ sich der Übelstand leider nicht ganz beseitigen, doch suchte ich ihn auf ein Minimum zu bringen, indem ich den primären Strom des Induktoriums aus einer gesonderten Leitung mit größerem Querschnitt (4 qmm) entnahm.

Da eine Einwirkung des Induktoriums auf die Telephone zu befürchten war und ich das erstere aus technischen Gründen nicht allzuweit von der Röhre entfernen konnte, umgab ich die Telephone mit Kappen aus Weicheisen und erzielte dadurch, wie mir Kontrollversuche zeigten, völlige Unabhängigkeit der Resultate von der Entfernung des Induktoriums. Beim Schließen des Primärstromes erfolgte keine Änderung der Schwingungszahl, wie sich durch Vergleichung mit einer Stimmgabel feststellen ließ.

Zur Abblendung der überflüssigen Strahlen baute ich das Röntgenrohr in einen allseitig geschlossenen Bleikasten von $80 \times 50 \times 40$ cm ein, den ich zur Beobachtung des Rohres mit einigen Fenstern aus Bleiglas versah. Durch einen passenden Ausschnitt am Boden und den Schmalseiten des Kastens ließ sich dieser über das Versuchsrohr schieben. Die Zuführung des hochgespannten Wechselstromes zur Röntgenröhre erfolgte durch die Schmalwände des Kastens mittels Gummiaderdrähten, die auf eine Länge von je 30 cm von den Wänden aus mittels Paraffins nacheinander in 1 cm weite Glasrohre und sodann in 2,5 cm weite Porzellanröhren eingegossen waren. Die Konstant-erhaltung der Temperatur des Kasteninnern bewirkten einige kleine elektrische Ventilatoren.

Von den verwandten Röntgenröhren bewährten sich am besten die Intensivstromröhren „Moment“ für höchste Beanspruchung mit luftgekühlter Antikathode (19—20 cm Kugeldurchmesser). Alle anderen Röhren versagten infolge der außerordentlichen Beanspruchung von etwa 30 Minuten für jeden Versuch nach kurzer Zeit.

Das Röntgenrohr brachte ich in solcher Lage über dem Untersuchungsrohr an, daß der Antikathodenspiegel die Röntgenstrahlen möglichst senkrecht nach unten auf die Meßröhre warf und zwar so, daß der Hauptanteil gerade zwischen zwei Knotenpunkten einer Schallwelle auftraf. Die Entfernung des Röntgenspiegels vom Untersuchungsrohr betrug durchschnittlich 12 cm.

b) Quarzquecksilberlampe.

Zur Erzeugung der ultravioletten Strahlen diente eine Quarzquecksilberlampe der Firma W. C. Heraeus, Hanau a. M., mit einer normalen Betriebsspannung von 75 Volt Gleichstrom. Unter Vorschalten von entsprechenden Widerständen schloß ich diese Lampe an das städtische Netz von 220 Volt an, weil die schwache Institutsbatterie mit 65 Volt infolge zu großer Belastung häufigen Spannungsschwankungen unterworfen war, die ein öfteres Versagen der Lampe verursachten. Im Durchschnitt brannte bei meinen Versuchen die Lampe mit einer Klemmspannung von ca. 85 Volt und hat selbst bei mehrstündigem, ununterbrochenem Betriebe niemals versagt.

Da die Glaswände der Versuchsröhre den größten Teil des kurzwelligen ultravioletten Lichtes absorbiert haben würden, ließ ich mir vom Glasbläser¹⁾ etwa in der Mitte des Rohres ein rechteckiges Fenster von 10 cm Länge und 8 cm Höhe heraus-schneiden und kittete auf die entstandene Öffnung mit Asphaltkitt eine genau passende ca. 0,8 mm dicke Quarzrinne auf, die ich von Heraeus anfertigen ließ. Zur Kühlung blies wieder während des Versuchs ein Ventilator einen Luftstrom gegen das Rohr. (Die jeweilige Entfernung von Lampe und Meßrohr ist aus den Versuchsdaten ersichtlich.)

c) Wechselfeldanordnung.

Das Wechselfeld wurde erzeugt zwischen zwei Messingplatten von je 15×8 cm Größe. Vermittels zweier paraffinierter Hartgummiklötzchen von 8 cm Länge wurden die Platten in paralleler Lage festgehalten und standen, nachdem sie über das Versuchsrohr geschoben waren auf einer Unterlage von paraffiniertem Hartgummi. Die Platten waren, zur Vermeidung von Büschelentladungen eingebettet in eine 3 cm dicke Schicht von Paraffin, dem zur besseren Haftung etwas Kolophonium zugesetzt war. An die beiden Platten waren die sekundären Pole eines Induktoriums von etwa 15 cm maximaler Schlagweite angeschlossen. Als Unterbrecher mußte in Ermangelung eines geeigneteren Turbinenunterbrechers, der höhere Stromintensitäten

1) Otto E. Kobe, Marburg.

liefert, ein Wehneltunterbrecher genommen werden. Um das Versuchsrohr vor dem Durchschlagenwerden zu schützen, legte ich eine Nebenschlußfunkenstrecke in die Leitung, die ich in ein 2,5 cm weites, mit Korken verschlossenes Glasrohr mit seitlichem engen Glasansatz verlegte, um das Geknatter nach Möglichkeit zu dämpfen. Es könnte nun noch der Einwand erhoben werden, daß das Mikrophon des Stempels vom Versuchsrohr durch die hochgespannten Wechselentladungen in Mitleidenschaft gezogen werden könnte, doch habe ich dieses nie feststellen können. Diese Kontrolle geschah auf die Weise, daß ich unmittelbar nach einander zwei Wellenlängenmessungen vornahm, und zwar das eine Mal bei ausgeschaltetem, das andere Mal bei angelegtem Wechselfeld.

d) Radiumbestrahlung.

Zu meinen Radiumversuchen benutzte ich zwei kleine im Institut vorhandene Radiumpräparate von je 3 mgr reinem Radiumbromid, zu denen ich die engeren Küsterschen Meßröhren benutzte, in die ich die Präparate hineinbrachte.

4. Die Temperaturmessungen.

Zur Bestimmung einer bei Bestrahlung sicher eintretenden Temperaturerhöhung des Versuchsgases benutzte ich zunächst zwei übereinstimmende kurze Thermometer, die Temperaturdifferenzen bis zu $\frac{1}{10}^{\circ}$ bequem ablesen ließen. Jedes Thermometer war an dem Stempel des Versuchsrohres unmittelbar hinter dem Mikrophon angebracht und ermöglichte so eine Betrachtung der Temperaturverteilung innerhalb der ganzen Länge der Rohre. Als sich jedoch speziell bei den Röntgenversuchen nur geringere als zu erwartende Differenzen in der Temperatur ergaben, sprach Herr Prof. Richarz die Vermutung aus, daß eventuell die thermische Trägkeit der Thermometer die Schuld an diesen Werten trüge und empfahl mir, einen Versuch mit Thermoelementen zu machen, die sich wahrscheinlich schneller beim Verschieben des Stempels auf die Röhrentemperaturen einstellen würden. Ich baute mir infolgedessen eine kleine Thermo-

säule, aichte dieselbe und brachte sie unmittelbar neben dem Thermometer auf dem Stempel an. Wurde nun das Gas infolge der Bestrahlung erwärmt, so zeigte zunächst die Thermosäule eine bis zu 40 % höhere Erwärmung an als das Thermometer, das erst etwa 30—40 Sekunden nachher diese selbe Temperatur zeigte. Sodann bestimmte ich die etwaige thermische Trägheit der Thermoelemente auf folgende Weise. An das weite Versuchsrohr ließ ich in der Zone der maximalen Bestrahlung einen engen seitlichen Ansatz anblasen, in den ich eine zweite, gleiche Thermosäule einsetzte, deren Lötstellen eben in das Meßrohr hineinragten. Sodann schob ich den Stempel bei eingeschalteter Röntgenröhre langsam durch das Rohr und verglich während des Passierens der festen Thermosäule beide Temperaturen. Dabei ergaben sich Differenzen beider Werte nur bis zu $\frac{1}{10}^{\circ}\text{C}$, welche für die Berechnung belanglos sind. Deshalb beschloß ich, für meine endgültigen Messungen derartige Thermoelemente zu verwenden.

Die zu den Elementen benutzten Metalle waren Kupfer und Eisen, die ich als doppelt mit Seide umsponnenen Draht von 0,6 mm Dicke benutzte. Jedes Element hatte eine Länge von drei Metern, je fünf bildeten eine Thermosäule. Wie aus Figur 1 (S. 32) ersichtlich, war in dem Führungsrohr hinter dem Kolben eine Hartgummibüchse eingefügt, durch die alle Drähte der Elemente isoliert nach dem Innern des Messingrohres geführt waren. Die Lötstellen an den anderen Enden der Säule waren von Versuchs- und Kontrollrohr gemeinsam, vor Luftströmungen geschützt, angebracht und befanden sich immer auf Zimmertemperatur, die während einer nur wenige Minuten dauernden Messung sicher als konstant angesehen werden konnte.

Die Thermosäule war an ein störungsfreies Drehspulensinstrument mit objektiver Spiegelablesung angeschlossen und mit einem Normalthermometer geaicht. Die Aichung wurde vor jeder Versuchsreihe einer Nachprüfung unterzogen und wenn nötig korrigiert. Durch einen Umschalter ließ sich sowohl Versuchs- als auch Kontrollrohr an das Galvanometer anschließen. Die einem bestimmten Galvanometeraus Schlag entsprechende Temperatur bedeutete bei dieser Anordnung also gleich die Er-

höhung des bestrahlten Gasvolumens an dem Orte der Lötstellen im Rohr gegen die herrschende Zimmertemperatur. Ein Unterschied von $0,1^{\circ}\text{C}$ entsprach einem Ausschlag von etwa $1\frac{1}{2}$ Skalenteilen, war also noch recht gut zu messen.

Nachdem nun die wesentlichen Einzelheiten der Versuchsanordnung beschrieben sind, komme ich zur Mitteilung der Ergebnisse der mit ihr angestellten eigentlichen Untersuchungen der verschiedenen Gase. Dabei soll dann über die Darstellung resp. Reinigung derselben das Nähere gesagt werden.

IV. Entscheidende Versuche.

1. Luftmessungen.

Da von Küster¹⁾ nur eine geringe Anzahl Messungen über die Änderung des κ_{Luft} -Wertes durch Röntgenbestrahlung vorlagen, so beschloß ich, diese zunächst mit meiner verfeinerten Versuchsanordnung zu wiederholen und dann den etwaigen Einfluß anderer, bisher zu diesen Bestimmungen nicht verwandter Ionisationsquellen zu erforschen.

Zur Untersuchung eignet sich selbstverständlich nur vollkommen staubfreie, trockene Luft, wie Rutherford²⁾ angibt. Doch habe ich mit Luft von geringer Feuchtigkeit keine abweichenden Werte konstatiert. Mittels einer Wasserstrahlpumpe wurde die zur Untersuchung gelangende Luft von außen entnommen. Die Pumpe sog die Luft durch ein Wattefilter, wodurch sie von ihren festen Verunreinigungen befreit wurde, darauf durch eine Röhre mit Natronkalk zur Bindung der mitgeführten Kohlensäure; sodann perlte die Luft durch ein Pettenkofer'sches Absorptionsrohr mit konzentrierter Schwefelsäure und gelangte durch eine Glasspirale in die hintereinander geschalteten Meßröhren. Die Glasspirale stand in einem

1) Küster loc. cit. p. 41 ff.

2) Rutherford, Radioactivity p. 39.

Dewarschen (Weinholdschen) Gefäße und wurde durch flüssige Luft auf -186° gekühlt. Dabei kondensierten sich etwa mitgerissene Schwefelsäure- und Wasserdämpfe, sodaß also nur absolut trockene, kohlenstofffreie Luft in die Versuchsröhren gelangte.

Nachdem in etwa 6 Stunden 25—30 Liter Luft durch die Versuchsröhren gestrichen waren, wurden die Durchleitungshähne geschlossen und der Saitenunterbrecher eingeschaltet. Sodann stellte ich die Telephone durch geringe Veränderung des Abstandes von Membran und Magnet auf einen scharfen Oberton innerhalb der Maxima und Minima ein; dies war immer leicht zu erreichen, da die Telephone hierfür direkt eingerichtet waren.

Endlich mußte ich mich vor Beginn meiner eigentlichen Messungen vergewissern, ob die in beiden Röhren gemessenen Wellenlängen auch gleichlang waren, die Röhre bedurften einer Aichung. Ein aus diesen Vorversuchen herausgegriffener lieferte mir in den beiden Röhren die Werte von $\frac{\lambda}{4}$:

Rohr I: 7,21 7,20 7,20 7,21 7,19 7,21 cm
„ II: 7,20 7,20 7,20 7,22 7,18 7,20 „

Nachdem somit die vorzügliche Übereinstimmung beider Werte erbracht war, stand den weiteren Versuchen nichts mehr im Wege.

a) Röntgenbestrahlung.

Vor allem lag mir nun daran festzustellen, wie die Einwirkung der Röntgenbestrahlung auf das Gas erfolgte, ob eine Wellenlängenänderung sofort erfolgte, oder sich erst nach einer gewissen Zeit herausbildete. Zu diesem Zweck setzte ich die Röntgenröhre geringer Härte in Betrieb und machte von fünf zu fünf Minuten eine Wellenlängenmessung in beiden Röhren. Die Ergebnisse der auf den Registrierstreifen erhaltenen Daten einer solchen Versuchsreihe sind in folgender Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Röntgenbestrahlung von trockener Luft.
Versuchstemperatur 18,7° C.

Zeit Minuten	Halbe Wellenlängen im		Temperatur- erhöhung	Erhöhter κ -Wert κ_x
	Versuchsrohr	Kontrollrohr		
0	16,02 cm	16,02 cm	0,0°	Normalwert 1,4047
5	16,04 "	16,02 "	0,2°	1,407
10	16,08 "	16,02 "	0,6°	1,412
15	16,13 "	16,02 "	1,1°	1,421
20	16,20 "	16,02 "	1,6°	1,4285
25	16,23 "	16,02 "	2,0°	1,429
30	16,25 "	16,02 "	2,5°	1,4325
35	16,26 "	16,02 "	2,9°	1,4328

Die in der Kolumne 5 dieser Tabelle aufgeführten κ -Werte sind wegen der Temperaturerhöhung auf X^0 korrigiert nach der Seite 28 angegebenen Formel

$$\kappa_2 = \kappa_1 \frac{\lambda_2^2}{\lambda_1^2} \frac{273 + 18,7}{273 + X};$$

die Werte geben also lediglich den Einfluß durch Bestrahlung wieder, die gleichzeitig dabei hervorgerufene Erwärmung (Kol. 4) des Versuchsgases ist also schon berücksichtigt und korrigiert.

Ohne eine Bestrahlung des Röntgenrohres würde die Nichtberücksichtigung einer Temperaturerhöhung des Gases um 23,9° C erst eine Erhöhung von $\kappa = 1,4048$ auf jenen Wert $\kappa = 1,430$ ergeben. Es ist also gänzlich ausgeschlossen, daß etwa nur durch eine unsichere Temperaturbestimmung die beobachtete κ -Erhöhung erklärt werden könnte.

Als halbe Wellenlänge des Versuchsrohres habe ich bei den Messungen immer diejenige angenommen, die im Hauptbereiche der Bestrahlung gelegen hatte und demzufolge die größte Abweichung vom normalen Werte zeigte. Das $\frac{\lambda}{2}$ der

Vergleichsröhre der Tabellen bedeutet das Mittel aller in dem Rohr gemessener $\frac{\lambda}{2}$, oder was dasselbe ergibt, das Mittel aus den an den Enden des Versuchsrohres beobachteten Wellenlängen.

Aus Tabelle I geht also hervor, daß der κ -Wert sich bis 10 Min. nur langsam ändert, dann in den folgenden 10 Minuten rasch zunimmt, bis er endlich nach 30 Minuten Bestrahlung seinem Maximum nahe gekommen zu sein schien. Diese Versuchsreihen erwiesen sich im Laufe meiner Untersuchungen, die ich auch auf andere Gase ausdehnte, als abhängig von der Beschaffenheit der Röntgenröhre. Bei einem neuen Rohre wurde das Maximum schneller erreicht als bei einer älteren, mehrfach regenerierten Röhre gleicher Größe, deren Spiegel schon anfang zu zerstäuben. Nach dem Ausschalten der Röntgenröhre blieb zunächst noch ein geringer Rest der κ -Erhöhung bestehen (ich maß $\kappa=1,407$); nach etwa 10 Minuten herrschte wieder der normale κ -Wert in der Röhre.

Bei meinen weiteren Versuchen, wo mir daran lag, möglichst das Maximum der Wellenlängen- und κ -Änderung aufzufinden, wählte ich deshalb als Bestrahlungszeit die sich aus obiger Tabelle ergebende von etwa 30 Minuten. Weitere angestellte Röntgenmessungen lieferten mir die folgenden Resultate.

Tabelle II.
Röntgenbestrahlung von trockener Luft.

<i>T</i> Min.	Halbe Wellenlängen im		Zimmer- temperatur	Temperatur- erhöhung	κ_x -Werte
	Versuchsrohr	Kontrollrohr			
25	16,40 cm	16,00 cm	17,2°	3,4°	1,431
30	14,63 "	14,40 "	18,7°	2,2°	1,4397
30	17,45 "	17,20 "	19,8°	2,5°	1,4397
30	19,26 "	19,00 "	16,8°	2,6°	1,434

Die maximale Erhöhung, die κ vom Normalwert 1,4048 erfuhr, betrug also bis zu $\kappa_x=1,440$.

b) Einwirkung des ultravioletten Lichtes.

Setzte ich die Luft im Versuchsrohr sodann durch das Quarzfenster hindurch einer Bestrahlung mittels der Quarzquecksilberlampe aus, deren Entfernung vom Versuchsrohr 2—6 cm betrug, so bemerkte ich bereits nach geringer Bestrahlungsdauer eine kräftige Ozonbildung, die natürlich durch ihre dreiatomigen Molekeln den κ -Wert herabdrücken mußten. Eine κ -Erhöhung habe ich bei diesen Versuchen nie konstatieren können¹⁾.

c) Einfluß des Wechselfeldes.

Auch die Einwirkung des Wechselfeldes ergab Bildung von Ozon, wenn auch in weit schwächerem Maße als die ultravioletten Strahlen, wobei ich ein geringes Heruntergehen des κ -Wertes beobachtete. Die größte beobachtete Abweichung vom Normalwerte $\kappa = 1,4048$ betrug selbst bei einer Wirkungsdauer von 90 Minuten nur 1,4010. Bei diesen wie bei allen angestellten Wechselfeldversuchen habe ich keine Temperaturerhöhung des Versuchsgases beobachten können. Diese Tatsache läßt vielleicht schon den Schluß zu, daß der Einfluß des Wechselfeldes im Vergleich zu den vorher verwandten beiden anderen Strahlungsquellen ein wesentlich geringerer, oder aber von ganz anderer Art ist. (Ich komme auf diese Betrachtungen noch zurück bei der Diskussion der Resultate).

d) Radiumbestrahlung.

Ohne meßbare Einwirkungen blieben die Bestrahlungen mit Radiumpräparaten, die ich sowohl geschlossen als auch geöffnet auf die Versuchsluft einwirken ließ.

Diese Ergebnisse berühren zunächst äußerst merkwürdig, da Radium doch als recht kräftiger Ionisator wirkt. Vielleicht ist die Erklärung darin zu suchen, daß die mir zur Verfügung stehende Menge von 3 mgr Radiumbromid zu gering war, um

1) Im Gegensatz zum Quecksilberlicht ist die Ozonbildung der Röntgenstrahlen eine ganz minimale.

meßbare Einwirkungen zu ergeben. Vermutlich wird eine größere Quantität Radiumbromid ebenfalls eine Änderung der Wellenlängen und damit auch des Wertes von κ hervorzurufen vermögen ¹⁾.

2. Sauerstoffversuche.

Die Sauerstoffdarstellung geschah wie bei Rohlf ²⁾ und Küster ³⁾ durch Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure mit Platinelektroden.

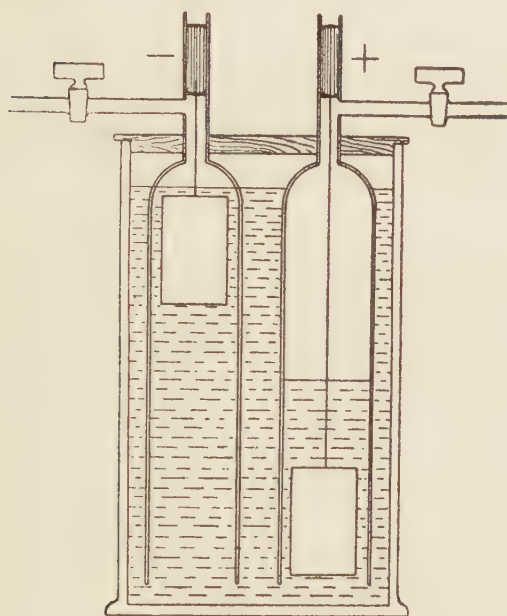


Fig. 2.

Der verwandte Zersetzungsapparat ist in Fig. 2 skizziert. Ein Standgefäß von 40 cm Höhe und 16 cm Weite war zu $\frac{5}{6}$ mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt und oben durch einen paraffinierten Holzdeckel verschlossen. Außereiner Einfüllöffnung besaß dieser Deckel noch zwei Bohrungen, in die je eine 1,5 cm weite Glasröhre eingekittet war. Unmittelbar unter dem Deckel erweiterten sich diese Röhren auf 5 cm und

tauchten so ca. 30 cm tief in die Schwefelsäure ein. Oberhalb des Deckels trug jede Röhre einen seitlichen Ansatzstutzen mit Hahn als Ausströmungsöffnung für das sich entwickelnde Gas. In die anderen oberen Rohröffnungen wurden die Zuleitungsdrähte für die Elektroden mit einer dünnen Gipsschicht eingekittet, die mit flüssigem Asphalt zur Dichtung übergossen wurde. Über dieser

1) Diese schwache Ionisationswirkung wurde auch schon bei Kondensationsversuchen v. K. Schaum, Ztschr. f. w. Phot. 3, 239 ff. 1905 und E. Barkow, Ann. d. Phys. 23, 330 1907 beobachtet.

2) E. Rohlf, loc. cit. p. 39 ff.

3) Küster l. c. pag. 18 ff.

Schicht waren die Röhren mit Quecksilber angefüllt, das ein Empordrücken der Asphaltschicht verhütete.

Als Elektroden wurden große, an starken, ebenfalls aus Platin hergestellten Zuleitungsdrähten hängende Platinbleche verwendet. Da nur der Sauerstoff benutzt und möglichst die Diffusion von Wasserstoff vermieden werden sollte, wurde die Anode recht tief, die Kathode dagegen möglichst hoch in den Cylindern angebracht. Durch die tiefe Anordnung der Anode gelang es gleichzeitig, dem Sauerstoff den zum Durchströmen der Apparatur nötigen Überdruck zu geben. Die zur Füllung des Zersetzungsapparates benutzte Schwefelsäure war im Volumverhältnis 1 : 6 mit Wasser verdünnt, weil sie bei dieser Konzentration (30 %) die beste Leitfähigkeit hat ¹⁾. Die Größe der Elektroden war so bemessen, daß bei einer Beschickung mit 8—10 Ampère die Stromdichte 0,1 Amp. auf 1 qcm der Elektrode nicht überschritt. Auch wurde der ganze Zersetzungsapparat nach Travers' Vorschrift durch fließendes Wasser gekühlt.

Der entwickelte Sauerstoff wurde in einer mit Natronkalk gefüllten Röhre von den mitgeführten Säuren (Schwefel- und Überschwefelsäure) befreit. Zur Beseitigung von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, und etwa mitgeführten Wasserstoffs strich dann das Gas durch ein glühendes Kupferrohr, das mit granuliertem Kupferoxyd gefüllt war. Das Ozon zerfällt in der Hitze zu elektrisch neutralem Sauerstoff, zwei H_2O_2 -Molekeln in $2H_2O + O_2$. Der Wasserstoff endlich wird zu Wasser oxydiert. — Die Verwendung einer Hartglasröhre erwies sich als unpraktisch, da mehrere solcher Röhren nach einer Benutzung von wenigen Tagen zersprangen, sodaß die mittlerweile gereinigte Leitung sich bei dem Auswechseln des Verbrennungsrohres wieder mit Luft füllte und das Durchleiten von neuem beginnen mußte. — Das Kupferrohr war auf die im übrigen aus Glas bestehende Leitung mittels Siegelacks aufgekittet. Da bei der guten Wärmeleitfähigkeit des Kupfers ein Abschmelzen der Kittstellen zu befürchten war, ließ ich an jedem Ende des Rohres ein U-förmig gebogenes enges Kupferrohr hart anlöten

1) F. Kohlrausch, Lehrb. der prakt. Physik, X. Aufl. p. 638.

und setzte diese U-Röhren in große Bechergläser mit Wasser und vermied so jenen Übelstand. Aus dem Verbrennungsrohr gelangte der Sauerstoff dann durch ein enges, ca. $2\frac{1}{2}$ Meter langes, in Wasser von Zimmertemperatur liegendes Zickzackrohr, perlte darauf durch ein Pettenkofersches Absorptionsrohr mit konzentrierter Schwefelsäure und gelangte endlich in das Untersuchungsrohr. Die ganze Leitung bestand lediglich aus Kupfer, Blei und Glas, wobei Glas gegen Glas durch Schliffe verbunden war, die ich mit etwas Hahnfett versah und mit Spiralfedern aus entsprechendem Messingdraht zusammenpreßte. Zur Sicherheit überzog ich die Rinne des Schlifftrichters bei angelegten Federn noch mit Asphaltkitt. Über 30 derart präparierte Schliffe hielten über ein Jahr lang vollkommen dicht, trotz der großen Erschütterungen, denen die Apparatur infolge der leichten Bauart (dünnes Fachwerk) des Obergeschosses des Institutes ausgesetzt war.

Nachdem ich durch eine genügende Menge Gas die Luft aus den Meßröhren vollkommen verdrängt hatte, konnte ich nach 4—5 tägigen zehnstündigen Durchleiten die Sauerstoffversuche beginnen. Als κ_{O_2} -Wert legte ich den von Küster zu 1,402 bestimmten zugrunde. Die Röntgenversuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle III.
Röntgenversuche.

Bestrah- lungszeit	Halbe Wellenlängen $\frac{\lambda}{2}$ in		Zimmer- temperatur	Temperatur- erhöhung	κ_x
	Versuchsrohr	Kontrollrohr			
30 Min.	18,24 cm	18,01 cm	24,5 °	2,0 °	1,428
30 „	13,40 cm	13,20 cm	18,5 °	1,5 °	1,435
35 „	14,00 cm	13,75 cm	25,4 °	2,3 °	1,440
30 „	14,05 cm	13,80 cm	20,8 °	2,2 °	1,440
30 „	14,74 cm	14,50 cm	23,0 °	1,6 °	1,439

Mittelwert: 1,436.

Im Gegensatz zu diesen beträchtlichen Erhöhungen der κ -Werte des den Röntgenstrahlen ausgesetzten Gases ergaben die ultravioletten Strahlen der Quecksilberlampe wieder eine außerordentlich kräftige Ozonbildung, die ein beträchtliches Herabgehen des κ -Wertes hervorrief.

Tabelle IV.

Bestrahlung mit Quarzquecksilberlampe.

Be- strahlungs- zeit	Halbe Wellenlängen im		Zimmer- temperatur	Temperatur- erhöhung	κ_x
	Versuchs- rohr	Kontroll- rohr			
30 Min.	13,96 cm	14,05 cm	26,0°	2,1°	1,375
35 "	13,70 "	13,79 "	25,9°	2,1°	1,375
30 "	13,48 "	13,50 "	17,9°	2,7°	1,385
40 "	14,63 "	14,70 "	23,0°	2,9°	1,375
25 "	13,46 "	13,43 "	18,1°	1,9°	1,386

Die ultravioletten Strahlen bewirkten also ein Herabgehen des κ -Wertes bis auf 1,375.

Bei diesen Versuchen mußte ich nach jeder Messung etwa fünf Stunden lang frischen Sauerstoff durch das Rohr leiten, bis die letzten Spuren von Ozon aus der Meßröhre verdrängt waren.

Die Resultate der Wechselfeldversuche weisen wieder nur geringe Verkürzungen der Wellenlängen und entsprechend geringe Abnahme der κ -Werte auf, dabei ließen sich wieder geringe Ozonmengen nachweisen.

Eine Reihe von fünf Versuchen ergab bei 30 bis 40 Minuten Einwirkung des Feldes eine durchschnittliche Verkürzung der Wellenlängen um 0,02 cm auf $\lambda = 26,82$ cm, was einen Mittelwert von $\kappa_{O_2} = 1,397$ liefert.

Die Radiumversuche, die sich schon bei Luft als erfolglos herausgestellt hatten, wurden hier unterlassen.

3. Stickstoff.

a) Ungereinigter Bombenstickstoff.

Nach Beendigung der Luft- und Sauerstoffversuche stellte ich mir die Frage, ob auch Stickstoff bei Bestrahlungen dasselbe Verhalten zeigen würde, war doch hier bei der Einwirkung des ultravioletten Lichtes von vornherein mit keiner Bildung von höhermolekularen Stickstoffkomplexen wie beim Sauerstoff zu rechnen, da solche bei diesem Gase nicht bekannt sind. Als κ -Wert des Bombenstickstoffs legte ich den Cazinschen Wert 1,41 ¹⁾ zugrunde.

Die Ergebnisse der Röntgenbestrahlungen des Bombenstickstoffs gibt die folgende Tabelle an.

Tabelle V.

Messungen mit Röntgenbestrahlung.

Be- strahlungs- zeit	Halbe Wellenlänge im		Zimmer- temperatur	Temperatur- erhöhung	κ_x
	Versuchs- rohr	Kontroll- rohr			
30 Min.	16,40 cm	16,10 cm	18,1°	4,6°	1,441
30 „	16,10 „	15,91 „	14,6°	1,2°	1,439
30 „	22,20 „	21,80 „	18,3°	4,3°	1,441
25 „	16,00 „	15,80 „	12,2°	1,5°	1,436
30 „	16,30 „	16,02 „	22,0°	4,5°	1,430

also eine Erhöhung von 1,41 auf 1,441.

Die Untersuchungen mit ultravioletten Strahlen ergaben hier tatsächlich, wie vermutet, keine Verkleinerung der Werte, sogar eine Erhöhung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen.

1) Landolt und Börnstein, p. 407, 1905.
Cazin, Ann. d. chem. 56, 206, 1862.

Tabelle VI.

Messungen bei Bestrahlung mit ultravioletem Licht.

Be- strahlungs- zeit	Halbe Wellenlängen im		Zimmer- temperatur	Temperatur- erhöhung	κ_x
	Versuchs- rohr	Kontroll- rohr			
30 Min.	16,21 cm	16,10 cm	18,9°	2,8°	1,417
30 „	16,35 „	16,25 „	19,0°	3,2°	1,418
30 „	13,60 „	13,50 „	19,2°	2,7°	1,418
40 „	12,78 „	12,60 „	18,5°	5,6°	1,423
45 „	14,42 „	14,29 „	17,9°	3,8°	1,419

im Mittel ergibt sich mithin die kleine Erhöhung auf 1,419.

b) Gereinigter Stickstoff.

Mit diesen Resultaten des Bombenstickstoffs glaubte ich mich jedoch noch nicht zufrieden geben zu dürfen, da das Bombengas bis zu 10% Verunreinigungen enthalten kann, vor allem Öldämpfe in größeren Mengen mit sich führt, die möglicherweise die beobachteten Werte beeinflusst haben konnten. Daher beschloß ich, da chemisch reiner Stickstoff in größeren Mengen nicht leicht herstellbar ist, das Bombengas von Sauerstoff und einem möglichst großen Teil der Öldämpfe zu befreien.

Zu dieser Reinigung leitete ich das Bombengas über ein mit Kupferwolle gefülltes glühendes Kupferrohr der schon früher erwähnten Anordnung, sodann durch mehrere Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und endlich durch eine Glasspirale, die in einem mit Äther-Kohlensäuregemisch gefüllten Dewarschen Gefäße ruhte. In dieser Spirale, die ein kleines, auswechselbares Wattefilter enthielt, verdichtete sich ein dickes, zähflüssiges Öl, ein Beweis also, daß wenigstens ein Teil der Öldämpfe hier zurückgehalten wurde. Die mit diesem sauerstofffreien Stickstoffgase angestellten Versuche lieferten mir die folgenden Resultate.

Tabelle VII.
Röntgenversuche.

Be- strahlungs- zeit	Halbe Wellenlängen im		Zimmer- temperatur	Temperatur- erhöhung	κ_x
	Versuchs- rohr	Kontroll- rohr			
40 Min.	14,70 cm	14,55 cm	18,3 °	2,6 °	1,430
30 „	14,18 „	13,90 „	20,2 °	1,9 °	1,436
*30 „	14,00 „	13,80 „	20,2 °	1,8 °	1,439
30 „	14,26 „	14,07 „	17,5 °	2,0 °	1,439

Also ergaben die Versuche ein Hinaufgehen des Wertes κ von 1,41 bis auf 1,439.

Tabelle VIII.
Versuche mit ultravioletttem Licht.

Be- strahlungs- zeit	Halbe Wellenlängen im		Zimmer- temperatur	Temperatur- erhöhung	κ_x
	Versuchs- rohr	Kontroll- rohr			
30 Min.	14,70 cm	14,55 cm	20,0 °	4,0 °	1,415
60 „	15,31 „	15,14 „	17,0 °	4,1 °	1,420
30 „	14,32 „	14,20 „	19,2 °	3,2 °	1,418
30 „	15,02 „	14,90 „	21,0 °	3,6 °	1,415
90 „	15,25 „	15,10 „	20,3 °	4,0 °	1,418
150 „	14,18 „	14,04 „	20,0 °	4,9 °	1,418

Mithin wurde eine geringe Zunahme des κ -Wertes von 1,41 bis auf 1,420 konstatiert.

Das Wechselfeld lieferte äußerst kleine κ -Erhöhungen (1,412), die aber über die Föhlergrenzen nicht hinausgehen.

Die angestellten Radiumversuche ließen auch bei Stickstoff keinerlei Wellenlängenänderungen konstatieren, weder bei geschlossenem noch bei geöffnetem Präparat.

4. Wasserstoffversuche.

Hatte ich bisher nur leicht ionisierbare Gase von großer Dichte untersucht, so schritt ich nunmehr dazu, Wasserstoff mit seiner geringen Dichte und kleinen Ionisierbarkeit zu meinen

Versuchen zu verwenden. In der Literatur liegen nur wenige κ -Bestimmungen von Wasserstoff vor, der eben infolge der enorm großen Diffusion erhebliche experimentelle Schwierigkeiten bietet. Cazin¹⁾ fand den Wert $\kappa = 1,41$, Maneuvrier und Fournier²⁾ 1,384 und Lummer und Pringsheim³⁾ 1,4080. Zu diesen älteren Werten kommt noch einer neueren Datums hinzu, der von Herrn Escher⁴⁾ im hiesigen Institut im Anschluß an seine c_p -Messungen von reinem elektrolytischem Wasserstoff berechnete Wert $\kappa = 1,402$. Die große Abweichung dieser Resultate bewog mich, mit meiner Anordnung eine κ -Bestimmung durchzuführen, zumal die früheren Forscher z. T. kein chemisch reines Gas verwandten und außerdem eine Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen von Wasserstoff bisher noch nicht vorlag.

Das zur Untersuchung gelangende Gas war Elkanscher elektrolytischer Bombenwasserstoff, der laut Analyse insgesamt nur 0,2% Verunreinigungen besaß. Da diese geringen Spuren die Fehlergrenze meiner Versuche unmöglich erhöhen konnten, verwandte ich den Wasserstoff ohne vorherige Reinigung sofort zur Messung. Fünf Wellenlängenmessungen in Wasserstoff mit den zugehörigen Vergleichsbestimmungen in Luft lieferten folgende Werte. Die Berechnung geschah nach der auf Seite 28 angegebenen Formel.

Tabelle IX.

Wellenlänge in Luft	Wellenlänge in Wasserstoff	κ_{H_2}
10,74 cm	40,80 cm	1,400
10,88 „	39,45 „	1,402
12,42 „	47,20 „	1,402
10,50 „	39,64 „	1,398
9,88 „	37,52 „	1,399

1) Cazin, l. c. p. 206 ff.

2) C. R. 123, 228, 1896.

3) Wied. Ann. 64, 555, 1898.

4) Escher, Inaug.-Diss. Marburg 1912.

Der Mittelwert aller Messungen beträgt $\kappa = 1,400$ (bei Zimmertemperatur). Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem Escherschen von 1,402.

Bei den dann ausgeführten Bestrahlungsversuchen habe ich den Mittelwert $\kappa_{H_2} = 1,401$ zugrunde gelegt.

Die Einwirkungen der Bestrahlungsquellen verursachten im Vergleich zu den bisher behandelten Gasen abnorm geringe κ -Änderungen, die ich im folgenden mitteilte.

Tabelle X.
Röntgenbestrahlung.

Be- strahlungs- zeit	Halbe Wellenlängen im		Zimmer- temperatur	Temperatur- erhöhung	κ_x
	Versuchs- rohr	Kontroll- rohr			
30 Min.	10,52 cm	10,48 cm	27,0°	1,2°	1,406
35 "	17,16 "	17,10 "	26,2°	1,0°	1,406
30 "	14,26 "	14,20 "	25,6°	1,0°	1,408
30 "	11,07 "	11,02 "	25,2°	1,0°	1,409

Die Röntgenbestrahlung ergab also nur die geringe Zunahme von $\kappa = 1,401$ auf 1,409.

Tabelle XI.
Bestrahlung mittels Quecksilberlampe.

Be- strahlungs- zeit	Halbe Wellenlängen im		Zimmer- temperatur	Temperatur- erhöhung	κ_x
	Versuchs- rohr	Kontroll- rohr			
30 Min.	16,74 cm	16,69 cm	25,1°	1,2°	1,404
30 "	14,44 "	14,40 "	24,6°	1,1°	1,404
30 "	16,34 "	16,30 "	28,3°	1,0°	1,403
30 "	16,05 "	16,00 "	28,2°	1,0°	1,405
35 "	16,24 "	16,18 "	27,4°	1,1°	1,405

Auch das ultraviolette Licht erhöhte also κ im Maximum bis auf 1,405.

Während also die ultravioletten Strahlen hier noch eine kleine Erhöhung des κ -Wertes hervorriefen, vermochte ich bei angelegtem Wechselfeld weder Änderungen der Wellenlängen noch der Temperatur des Gases zu konstatieren.

5. Kohlensäure.

Endlich habe ich noch als dreiatomiges Gas Kohlensäure auf ihr Verhalten bei Bestrahlungen untersucht. Die Darstellung des Kohlendioxyds geschah durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Marmor in einem großen Kippschen Apparat. Um die geringen Mengen schwefliger Säure zu binden, die durch die geringen Verunreinigungen an Schwefelerzen des Marmors entstehen, leitete ich das Gas durch eine Vorlage von Kaliumpermanganatlösung. Zur Wegnahme der etwa mitgerissenen Salzsäuredämpfe schaltete ich einen Turm mit Natriumbicarbonat vor und trocknete endlich das Gas mit konzentrierter Schwefelsäure, bevor es in die Apparatur eintrat.

Als normalen κ -Wert der Kohlensäure habe ich 1,300 angenommen. Die Änderungen bei Röntgenbestrahlung sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle XII.
Röntgenversuche.

Be- strahlungs- zeit	Halbe Wellenlängen im		Zimmer- temperatur	Temperatur- erhöhung	κ_r
	Versuchs- rohr	Kontroll- rohr			
30 Min.	13,45 cm	13,20 cm	15,5 °	6,3 °	1,320
30 "	13,65 "	13,45 "	20,8 °	6,3 °	1,320
25 "	16,20 "	15,90 "	21,0 °	6,9 °	1,319
20 "	16,40 "	16,15 "	21,0 °	6,7 °	1,311

Es ergab sich also ein Hinaufgehen des κ -Wertes von 1,300 bis auf 1,320.

Auch die ultravioletten Strahlen bewirkten eine recht beträchtliche Erhöhung des κ -Wertes, die die folgende Tabelle umgibt.

Tabelle XIII.

Bestrahlung mit ultravioletem Licht.

Be- strahlungs- zeit	Halbe Wellenlängen im		Zimmer- temperatur	Temperatur- erhöhung	κ_x
	Versuchs- rohr	Kontroll- rohr			
60 Min.	10,60 cm	10,50 cm	18,0 °	1,0 °	1,321
25 „	16,10 „	15,95 „	19,4 °	1,6 °	1,317
40 „	13,24 „	13,00 „	18,1 °	6,4 °	1,319
60 „	11,78 „	11,59 „	18,1 °	4,7 °	1,322

also eine beträchtliche Zunahme bis auf $\kappa = 1,322$.

Wegen der bei den Bestrahlungen auftretenden Dissoziation der Kohlensäure ist die Erhöhung des Wertes von κ nicht merkwürdig.

6. Zusammenstellung aller Versuchsergebnisse.

Zur bequemerem Übersicht über die gesamten Ergebnisse der angestellten Messungen der Änderung des Wertes von κ enthält Tabelle XIV die erforderlichen Daten. Sie enthält die Erhöhungen von κ als positive Zeichen, die Verkleinerungen als negative Zeichen; weiter bezeichnen die fünf Abstufungen „sehr stark“, „stark“, „gering“, „sehr gering“ und Null die entsprechenden Größen der Abweichungen.

Tabelle XIV.

	Luft	Sauer- stoff	Bomben- Stick- stoff	gerein. Stick- stoff	Wasser- stoff	Kohlen- dioxyd
Röntgen- strahlen	sehr stark +	sehr stark +	stark +	stark +	gering +	stark +
Ultraviolettes Licht	stark +	stark —	gering +	gering +	sehr gering +	stark +
Wechselfeld	sehr gering —	sehr gering —	sehr gering +	sehr gering +	0	
Becquerel- strahlen	0		0	0	0	

7. Leitfähigkeitsmessungen bestrahlter Gase.

Bevor ich nun zur Diskussion der Frage übergehe, inwieweit die beobachteten Änderungen der Werte von κ etwa mit einer Ionisation der Gase durch die verwendeten Bestrahlungsquellen zusammenhängen, führe ich hier eine Reihe von Bestimmungen an, die ich zur Ermittlung der Ionisierungsstärken der Bestrahlungsquellen machte. Diese Ionisationen ermittelte ich durch Leitfähigkeitsänderungen der bestrahlten Gase.

Zu diesen Versuchen baute ich in eine der Meßröhren zwei ebene, rechteckige Messingplatten von 35×55 mm Größe und $\frac{1}{2}$ mm Dicke parallel zu einander in einem Abstände von 25 mm ein. Die eine der gut isolierten Platten lag an Erde, während die zweite mit einem Braunschen Elektrometer, sowie einer Kapazität von ca. 5000 cm leitend verbunden war. Häufig vorgenommene Isolationsproben zeigten einen Spannungsabfall von 2000 Volt in ca. 40 Minuten an. Nach jedem Versuch wurde nach Entfernung des ionisierten Gases eine abermalige Prüfung der Isolation vorgenommen, die ebenfalls einen Potentialabfall von 2000 Volt in 40 Minuten ergaben. Eine bessere Isolation erwies sich mit den mir zur Verfügung stehenden Kapazitäten und Elektrometern als unerreichbar. Bei den Messungen wurde auf das Potential von 3000 Volt aufgeladen und sodann mit einer Stechuhr die Zeit bestimmt, innerhalb welcher das Elektrometer einen Spannungsabfall von 2000 Volt anzeigte. Die Anordnung der Bestrahlungsquellen war genau die gleiche wie bei den Wellenlängenmessungen, sodaß ein Vergleich der Ionisationskraft der verschiedenen von mir benutzten Ionisatoren wohl berechtigt erscheint.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden sodann für trockene, staubfreie Luft und Stickstoff durchgeführt. Es wurden gerade diese Gase genommen, um eventuelle Unterschiede der Ionisationsstärke bei ozonisierbarem und nichtozonisierbarem Medium beobachten zu können.

Die Versuchsdaten sind in der folgenden Tabelle XV zusammengestellt und der Übersichtlichkeit halber in den letzten Kolumnen die bei den Wellenlängenmessungen beobachteten

κ -Erhöhungen in Prozenten Annäherung an den einatomigen Zustand angegeben.

Tabelle XV.

Bestrah- lungs- Quelle	Luft			Stickstoff			Luft	Stickstoff
	La- dung	Zeit		La- dung	Zeit		Zunahme des κ -Wertes in Prozenten vom Normalwert	
		Min.	Sek.		Min.	Sek.	$\kappa = 1,4047$	$\kappa = 1,410$
Röntgen- rohr	+	0	56,2	+	1	25,0	14 %	13 %
	—	0	57,2	—	1	37,5		
	—	0	56,0	+	1	25,0		
	+	0	56,2	—	1	35,0		
Quecksilber- lampe	+	26	31,0	+	25	29,0	Null	4 %
	+	17	56,0	—	27	34,0		
	—	27	0,0	+	23	24,0		
	—	23	30,0					
Wechsel- feld	+	4	50,0	+	6	50,0	Null	1 %
	+	5	33,0	—	11	20,0		
	+	5	22,0	+	6	10,0		
	—	9	0,0	—	11	23,0		
	—	16	0,0	+	7	19,0		
Radium- präparat geschlossen	+	16	7,5	+	14	42,0	Null	Null
	—	16	8,0	—	14	55,0		
				+	15	28,0		
Radium- präparat geöffnet	—	5	9,5				Null	Null
	+	4	54,0					
	+	5	10,0					

Aus jenen Versuchen geht hervor, daß, im Vergleich mit dem Ionisationsvermögen des Röntgenrohres, das Wechselfeld

und das geöffnete Radiumpräparat nur etwa 10mal schwächere, das geschlossene Radiumpräparat sogar nur 17mal schwächere Ionisation hervorzurufen vermochte, während die Quecksilberlampe eine mit jener kaum vergleichbaren Ionisationsstärke hervorbrachte. Dies steht jedoch mit den gewonnenen Resultaten der κ -Erhöhung keineswegs im Einklang, am ehesten noch für die Quecksilberlampe.

Schon allein daraus geht unzweideutig hervor, daß die beobachteten Erscheinungen der Erhöhung des κ -Wertes infolge der Bestrahlungen mit Ionisationsquellen sicherlich nicht allein auf vollendeter Ionisation des Gases beruhen.

V. Diskussion der Resultate.

1. Besprechung der Fehlerquellen.

Um den Grad der Genauigkeit zu bestimmen, den die nach vorliegendem Verfahren bestimmten Änderungen des Verhältnisses der spezifischen Wärmen verbürgen, muß man feststellen, wie groß der Einfluß der bei den Wellenlängenmessungen unvermeidlichen Fehlerquellen ist.

Hauptsächlich werden Einstellungsfehler bei der Bestimmung der Maxima- und Minimastellen immer durch geringe subjektive Täuschungen vorhanden sein. Man muß aber dafür sorgen, daß dieser Fehler nach Möglichkeit unterhalb der Beobachtungsgrenze fällt, sodaß der Einfluß auf das Resultat $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$ möglichst gering ist.

Den Einstellungsfehler suchte ich durch Verwendung der Obertöne (siehe Seite 30 oder Küster l. c. p. 28) innerhalb der immerhin noch etwas ausgedehnten Maxima und Minima möglichst zu beseitigen. Da aber zur Bestimmung der Wellenlänge innerhalb des Versuchsrohres nur die eine halbe Wellenlänge der Hauptbestrahlungszone benutzt werden konnte, so fixierte

ich diese immer durch etwa fünfmalige sorgfältige Einstellung, dabei überschritten die Abweichungen $\frac{1}{2}$ mm nicht. Dieser Fehler haftete an den halben Wellenlängen; da aber das Quadrat der ganzen Wellenlängen in die Formel

$$\kappa_2 = \kappa_1 \cdot \frac{\lambda_2^2 (1 + \alpha t_1)}{\lambda_1^2 (1 + \alpha t_2)}$$

zur Berechnung eingeht, so ist die Unsicherheit bei einer durchschnittlich zur Beobachtung verwendeten Wellenlänge von 29 cm schon $(29 \pm 0,10)^2$.

Ablesungsfehler waren durch die verwandte Registrierungsmethode so gut wie ausgeschlossen, da die Wellenlängen auf den Versuchspapierstreifen noch nachträglich mit beliebiger Genauigkeit ausgemessen werden konnten.

Temperaturbestimmungen mit einem maximalen Versuchsfehler von $\frac{1}{10}^\circ$ vermochten das Resultat erst in der vierten Dezimale mit 1 bis 2 Einheiten zu beeinflussen; dieser Fehler kam also für die Messungen garnicht in Betracht.

Endlich könnte vielleicht eine Fehlerquelle in dem Saitenunterbrecher vermutet werden. Über das Funktionieren des Apparates verweise ich auf das auf Seite 34 ff. Gesagte. Dort habe ich bereits erwähnt, daß die Stahlsaite, wenn sie nach einiger Zeit sich etwas erwärmt hatte, diese Temperatur auch fernerhin beibehielt, wie die Kontrolle der Tonhöhe durch Zählen der Schwebungen mit einer Stimmgabel bewies.

Alles in allem kommt also zur Bestimmung der Genauigkeit nur jener Hauptfehler der Einstellung in Betracht.

Als Beispiel sei hier der mit * bezeichnete Wert der Tabelle VII für gereinigten Stickstoff (S. 53) angeführt. Die dort angegebenen Versuchsdaten führten zu dem κ -Wert 1,439; nehme ich die Wellenlängenbestimmung im Meßrohre als um den oben betrachteten Fehler zu groß an, so ergibt die mit $\lambda_2 = 27,90$ cm anstatt 28,00 cm durchgeführte Rechnung den Wert $\kappa = 1,437$. Jener Einstellungsfehler macht sich also im Maximum auf vier Einheiten der dritten Dezimale des Resultates geltend, kann also bei den Schlußfolgerungen gänzlich außer Acht gelassen werden.

2. Erklärungsversuch der Resultate.

Die angestellten Versuche ergaben im allgemeinen in den bestrahlten Gasen eine beträchtliche Vergrößerung der Wellenlängen, die auch unter Berücksichtigung und Korrektion wegen der dabei auftretenden Temperaturerhöhung eine Änderung des κ -Wertes bis über 10% ergibt.

Da die Theorie als Höchstwert für zweiatomige Gase $\kappa = 1,40$ liefert, für einatomige den Wert 1,66, so wird man zu der Vermutung geführt, die Erklärung für die Erhöhung des Wertes von κ bei zweiatomigen Gasen durch Bestrahlung mit ionisierenden Agentien über den Wert $\kappa = 1,40$ hinaus als eine Annäherung an den einatomigen Zustand des Gases zu sehen.

In Anlehnung an das Resultat der Arbeit von Rohlf sprach bereits Herr Prof. Richarz jene Vermutung aus (s. a. p. 10). Anschließend an das Ergebnis der Arbeit von Küster¹⁾ sprach Richarz seine Ansicht bestimmter dahin aus²⁾: „Es sei bereits an dieser Stelle bemerkt, daß es nicht angängig ist, bloß die durch Ionisation völlig dissoziierten Molekeln als diejenigen anzusehen, welche die Erhöhung von κ bewirken. Denn deren Anzahl ist im Verhältnis zur gesamten Molekelzahl zu gering. Vielleicht muß man dann zur Erklärung auch die Mitwirkung derjenigen Molekeln annehmen, welche durch Einfluß des Ionisators dem Zerfall genähert sind“.

Außer jenen Einflüssen spielt m. E. auch noch wesentlich mit bei der Erhöhung von κ die Wirkung der Ionisatoren auf die an den Atomen haftenden elektrischen Elementarquanten.

Die verschiedenartige Wirkung der Ionisatoren läßt sich dann auch ins einzelne recht gut verfolgen.

a) Wirkung der Röntgenstrahlen.

Bekanntlich bestehen die Röntgenstrahlen aus außerordentlich kurzen Stößen starker elektrischer und magnetischer Kräfte, die sich mit Lichtgeschwindigkeit fortpflanzen. Gehen derartige Impulse durch ein Gas hindurch, so machen sie es zum Leiter

1) K. Küster, l. c.

2) F. Richarz, *Marb. Sitzungsber.* 1910, p. 112.

der Elektrizität, sie ionisieren es. Über diesen Vorgang vermögen wir uns etwa folgendermaßen Rechenschaft zu geben.

Nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetz ist die kinetische Energie der Molekeln zu einem mittleren Bewegungszustand geregelt anzusehen, wobei jedoch einige Moleküle noch erheblich größere, andere langsamere Bewegungen ausführen. Treffen nun Röntgenstrahlen auf das Gas auf, so üben sie auf die elektrischen Atomladungen eine bedeutende beschleunigende Kraft aus, die so bedeutend werden kann, daß die Moleküle zum Teil auseinander gerissen werden können¹⁾. Dies wird insbesondere der Fall sein bei denjenigen Partikeln, die infolge ihres augenblicklichen Bewegungszustandes gerade dem Zerfall am nächsten befindlich sind.

So gebildete Ionen können dann etwa durch einen weiteren Röntgenstoß noch derart beschleunigt werden, daß ihre kinetische Energie der zu weiterer Ionisation erforderlichen Energie gleichkommt. Prallen diese Ionen sodann gegen andere neutrale Molekeln, so führen sie durch ihren Anprall zu einer momentanen Zerspaltung derselben (Ionisation durch Ionenstoß).

Bei dieser Einwirkung der Röntgenstrahlen läßt sich sofort ein Unterschied der Ionisationsstärke gegen den Einfluß anderer Ionisatoren, z. B. dem Wechselfelde oder den Wellen des ultraviolettten Lichtes ersehen. Bei den ungeheuer schnellen Stößen der Röntgenimpulse vermag sich die intramolekulare Atomenergie nicht in Ausgleich zu setzen mit der progressiven Energie der Molekel²⁾. Die geringere Wechselzahl der stillen Entladungen ermöglicht schon einen teilweisen Ausgleich beider Energien, die rotatorische und oscillatorische Energie der Atome bleibt kleiner und erreicht nicht so häufig die Ionisationsgrenze. Die auf Resonanz beruhende Wirkung der ultravioletten Lichtwellen (s. S. 66) endlich³⁾ vermag wahrscheinlich, trotz großer Stärke in Bezug auf ionisierende Kraft, an jene Stöße nicht heranzureichen.

1) J. J. Thomson, Elektr. Durchgang in Gasen, p. 255.

2) Diese Ansicht sprach im Prinzip bereits früher F. Richarz an anderer Stelle aus; s. O. Rosenstock, Diss. Marburg 1906, p. 34.

3) R. v. Helmholtz und F. Richarz, Wied. Ann. 40 (1890) p. 187. Ferner Helmholtz, Vorlesungen Bd. V, p. 342.

Jene oben betrachtete Ionisation und Dissoziation allein vermag jedoch die beträchtliche Abweichung der erhaltenen κ -Werte vom normalen noch nicht zu erklären. Da im ganzen nur etwa $\frac{1}{80}$ der Gesamtenergie der Strahlen zur Ionisation des Gases verbraucht wird, ist selbst bei sehr großer Ionisation das Verhältnis der Zahl der freien Ionen zu der Zahl der Moleküle des Gases kleiner als 1 zu 10^{12} ¹⁾. Wenn dennoch alle Moleküle des Gases gleichmäßig der Strahlung ausgesetzt sind, so ist, da ja die durch Leitfähigkeitsmessung bestimmbare Ionisation auf einen außerordentlich kleinen Bruchteil aller Molekeln beschränkt ist, die Zahl derer, die ionisiert werden, notwendig in einem Zustande, der weit abliegt von dem Normalzustand der Molekeln. Zwischen diesen beiden Zuständen befinden sich zweifellos Zwischenstadien, in denen das Gefüge der Molekeln schon gelockert ist, aber bei der Bestimmung des Ionisationsgrades nicht mit gemessen werden kann.

Durch diese Hypothese ließe sich die beträchtliche Erhöhung des κ -Wertes vielleicht erklären. Möglicherweise kommen auch zu den Wirkungen der primären Röntgenstrahlen noch diejenige der durch sie in dem Versuchsgase erzeugten sekundären Strahlen von großer Absorbierbarkeit hinzu. —

Bei meinen Versuchen fand ich eine Abhängigkeit der erzielten Erhöhung der κ -Werte von der Härte des benutzten Röntgenrohres, und zwar erhielt ich die größten Erhöhungen vom Normalwert, wenn das Rohr Strahlen geringer Härte aussandte. Ganz analog verhält es sich nach Thomson ²⁾ bei der Ionisierbarkeit der Gase durch Röntgenstrahlen.

Das abweichende Verhalten des Wasserstoffes bei meinen Messungen beruht neben seiner geringen Dichte und daher geringen Absorption für Röntgenstrahlen vielleicht auch zum großen Teil auf seiner geringen Ionisierbarkeit, die im Verhältnis zu Luft gleich 1 gesetzt, nach J. J. Thomson ³⁾ gleich 0,33, nach Perrin ⁴⁾ nur 0,0026 beträgt. Die Ionisierbarkeit von Sauerstoff

1) J. J. Thomson, l. c. p. 265 ff.

2) J. J. Thomson, l. c. p. 260.

3) J. J. Thomson, *El. Durchgang in Gasen*, p. 256.

4) Perrin, *Ann. de Chemie et de Physik.* (2) XI, p. 496, 1897.

und Stickstoff ist nicht sehr verschieden von derjenigen der Luft, sie beträgt für Sauerstoff 1,2 und für Stickstoff 0,9¹⁾. Fast die gleichen Verhältniszahlen bestehen zwischen meinen Resultaten der κ -Erhöhungen, was auf einen engen Zusammenhang mit einer ionisationsähnlichen Erscheinung hindeutet. Zur Übersicht führe ich die folgende Tabelle bei.

Tabelle XVI.

	Normales κ	Erhöhtes κ bis	Differenz von κ	Ionisierbarkeit für Röntgenstrahlen
Luft	1,4048	1,439	0,034	1
O ₂	1,400	1,440	0,040	1,2
N ₂	1,41	1,441	0,031	0,9
H ₂	1,401	1,409	0,008	0,33 resp. 0,0026
CO ₂	1,300	1,320	0,020	1,2

b) Einfluß des ultravioletten Lichtes.

Verschieden von dem Einfluß der Röntgenstrahlen ist die Wirkung der ultravioletten Strahlen auf die Gase. (Bei Stickstoff ergab sich eine Erhöhung bis auf 1,419.) Jene Strahlen bestehen aus sehr rasch aufeinanderfolgenden Impulsen; diese aus außerordentlich kurzen Wellen verschiedener Wellenlängen. Treffen diese elektromagnetischen Schwingungen auf Moleküle, die eine intramolekulare Bewegungsenergie besitzen, deren Schwingungsdauer annähernd gleich der der ultravioletten Wellen ist, so kann eine Resonanz eintreten¹⁾. Dadurch werden die intramolekularen Bewegungsenergien so groß, daß sie zur Abschleuderung von Elektronen und zur Sprengung einzelner Moleküle führen können. Damit erklärt sich die Erhöhung des κ -Wertes von Stickstoff unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlung. Bei Sauerstoff und sauerstoffhaltigen Gasgemischen wie z. B. Luft ist die Lebensdauer der aus dem Sauerstoff-Molekül gesprengten Atome eine äußerst kurze; in ihrer Be-

1) Schon bei Helmholtz, Vorl. V, p. 342.

wegung werden sie bald auf Moleküle prallen, sie durch diesen Stoß vielleicht in ihrem molekularen Gefüge lockern und sich selbst mit der Molekel zu dem dreiatomigen Gebilde Ozon zusammenschließen, das natürlich den Wert von κ herabdrücken muß, da das Ozon einen Wert $\kappa = 1,2900$ besitzt ¹⁾. Daher kommt es, daß der Einfluß des ultravioletten Lichtes bei Sauerstoff so viel schwächer bzw. gar nicht hervortritt.

c) Einfluß des Wechselfeldes.

Die Wirkung des Wechselfeldes ließe sich vielleicht in folgender Weise erklären²⁾. Schon im normalen Zustande zeigten Gase eine gewisse, kleine Leitfähigkeit durch geringe vorhandene Ionisation. Diese „Selbstionisation“ ist aus der molekularen Bewegung des Gases zu erklären. Wie schon eingangs erwähnt, besitzen die neutralen Moleküle alle möglichen Geschwindigkeiten, bei denen man jedoch von einem mittleren Zustand sprechen kann, während es immer noch einzelne Partikeln gibt, die eine weit größere, und andere, die eine wesentlich kleinere Bewegungsenergie haben. Bei dem Zusammenprall zweier mit großer Geschwindigkeit behafteter Moleküle können ihre Molekülverbände gesprengt werden und die Elektronen zum Abschleudern von den Atomen gebracht werden. Durch die fortwährende Rückbildung von neutralen Molekeln werden immer nur wenige freie Ionen vorhanden sein, deren Zahl von der Temperatur des Gases abhängt.

Durch das plötzliche Einsetzen eines elektrischen Feldes können dann gerade die in die Richtung dieses Feldes fallenden Schwingungen der Moleküle so verstärkt werden, daß eine Zersprengung der Atome stattfindet. Eine Verstärkung durch Resonanz ist nicht anzunehmen, da die Wechselzahl des Feldes eine viel zu geringe ist im Verhältnis zu der Schwingungszahl im Molekül.

1) Siehe die Ansichten von F. Richarz in der Dissertation von Rosenstock, l. c.; auch bei Barkow, Inaug.-Diss. Marburg 1908.

2) A. Jakobs, Inaug.-Diss. Marburg 1904.

d) Die Becquerelstrahlen.

Nach den außerordentlich starken ionisierenden Eigenschaften, welche die Radiumstrahlen zeigen, überrascht es zunächst, daß eine Bestrahlung negativen Erfolg aufwies. Man sollte annehmen, die hauptsächlich ionisierenden β -Strahlen, sowie die den Röntgenstrahlen analogen γ -Strahlen hätten auch bei meinen Versuchen die Wellenlängen in den Gasen merkbar beeinflussen müssen. Daß eine meßbare Einwirkung nicht erzielt wurde, scheint mir lediglich an den geringen, zu den Versuchen benutzten Mengen zu liegen. Wahrscheinlich wird eine Einwirkung desselben Energiequantums, wie es z. B. zur Röntgenbestrahlung verwandt wurde, auch bei den Becquerelstrahlen eine Beeinflussung der Schallgeschwindigkeit in den bestrahlten Gasen hervorrufen. (s. auch p. 47, Anm.)

Mit Hilfe aller dieser Überlegungen lassen sich die beobachteten Werte befriedigend erklären. Doch muß nochmals betont werden, daß alle diese Betrachtungen lediglich Hypothesen sind, die, wenn sie auch durch mancherlei Experimente hervorragender Forscher teilweise bekräftigt werden, keineswegs als ganz sicher zu betrachten sind, da die molekularen und intramolekularen Vorgänge uns noch nicht restlos erschlossen sind. Ein bedeutend exakteres Verständnis dieser immer noch eigentümlichen Änderungen der κ -Werte wird sich jedenfalls ergeben, wenn erst das Verhalten einatomiger Gase bei denselben Bestrahlungen untersucht ist. Derartige Versuche sind bereits in Aussicht genommen, desgleichen ist Herr Ludwig im hiesigen Institut damit beschäftigt, den von Küster¹⁾ beobachteten Einfluß der Phosphoremanation, der zu vorliegenden Untersuchungen führte, näher zu untersuchen.

V. Zusammenfassung der Resultate.

Fassen wir nun zum Schluß die Resultate vorliegender Arbeit nochmals kurz zusammen, so sehen wir, daß eine Röntgenbestrahlung von Luft, Sauerstoff und Stickstoff eine be-

1) Küster, l. c. p. 37 ff.

trächtliche Erhöhung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen dieser Gase bis zu 10 % hervorrief, welche die des Wasserstoffs beträchtlich übertraf.

Die ultravioletten Strahlen der Quarzquecksilberlampe führten bei Sauerstoff und sauerstoffhaltigen Gasgemischen zur Bildung von Ozon und deshalb zu einer Erniedrigung des κ -Wertes, erhöhten hingegen den κ -Betrag von Stickstoff und Wasserstoff, allerdings in geringerem Maße als die Röntgenstrahlen.

Ein Einfluß der Radiumstrahlen auf den κ -Wert ließ sich nicht konstatieren, auch hielten sich die Änderungen, hervorgerufen durch das Wechselfeld, im allgemeinen innerhalb der Fehlergrenzen.

Vielleicht lassen sich, wie F. Richarz vermutet hat, nach der vorstehend entwickelten Theorie auch die kleinen Überschüsse der Werte von κ der meisten zweiatomigen Gase über 1,400 gleichfalls erklären.

Anhang.

Nach Abschluß vorliegender Arbeit machte mich Herr Prof. Thiel in liebenswürdiger Weise aufmerksam auf eine beträchtlich später als die Publikationen von Rohlf¹⁾, Richarz²⁾ und Küster³⁾ erschienenen Abhandlung von M. Trautz⁴⁾ in Eders Jahrbuch der Photographie. In dieser Veröffentlichung, datiert vom 16. März 1911, wird über Versuche berichtet, die ebenfalls eine Erhöhung des κ -Wertes, und zwar von Chlor, bei Bestrahlung mit Quecksilberbogenlicht ergaben. Die Erklärung für das Hinaufgehen des Betrages für κ gibt Trautz durch den Budde-Effekt, nämlich die Erscheinung, daß bei Belichtung, vor allem mit Ultraviolett, Chlor und Bromdampf eine plötzliche Ausdehnung zeigen, die bei Verdunkelung ebenso rasch wieder verschwindet⁵⁾. Herr Trautz glaubt in diesem Budde-Effekt eine Verkleinerung der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen durch Bestrahlung annehmen zu können, was dann ein Anwachsen von $\frac{c_p}{c_v}$ ergeben müßte.

Der tatsächliche Wert unserer Beobachtungen, von E. Rohlf, K. H. Küster und mir, ist völlig unabhängig von der Frage eines etwaigen Zusammenhanges der κ -Vergrößerungen mit dem sogenannten Budde-Effekt, eine Frage, die auch von uns niemals aufgeworfen worden ist. Übrigens sei bei dieser Gelegenheit nebenbei auf andere plötzliche Ausdehnungen wie

1) E. Rohlf, Inaug.-Diss. Marburg 1909, p. 45.

2) F. Richarz, Marburger Sitzungsber. vom 14. Aug. 1910, p. 111.

3) K. H. Küster, Inaug.-Diss, Marburg 1911, p. 40 ff.

4) M. Trautz, Über den Budde-Effekt (16. III. 11). Eders Jahrbuch der Photographie und Reproduktionstechnik 1911, I. p. 172 ff.

5) E. Budde, Pogg. Ann. 144, p. 213, 1871.

den Budde-Effekt hingewiesen, die von Meißner¹⁾ und von E. Pringsheim²⁾ beobachtet worden sind.

Die experimentelle Bestimmung von κ geschah von Herrn Trautz nach derselben Methode wie bei mir durch Messungen der Schallgeschwindigkeiten in Kundtschen Röhren und zwar bei dunklem und bestrahltem Gase; nähere Einzelheiten fehlen.

Die Versuche wurden von Herrn Schlesinger durchgeführt für Chlor, wobei die Belichtung mit ultravioletttem Licht erfolgte. Auch hier wurde eine merkliche Vergrößerung der Wellenlängen beobachtet, die eine Vergrößerung des normalen κ -Wertes „weit über die Fehlergrenzen hinaus“ ergab.

Quantitative Angaben über diese Versuche sind in diesem Bericht nicht gemacht, liegen auch meines Wissens bisher noch nicht vor. Die in der Einleitung besprochenen Versuche von Rohlf³⁾ aus dem Jahre 1909, in denen für Sauerstoff κ zu 1,455 gefunden war, sowie die im Anschluß hieran von Küster⁴⁾ vorgenommenen Untersuchungen, über die auch Herr Prof. Richarz⁵⁾ bereits im August 1910 berichtet hatte, die eine beträchtliche κ -Erhöhung von Luft bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen ergaben, sind Herrn Trautz offenbar entgangen. Auch meine vorliegenden Untersuchungen, die Ostern 1910 begonnen und August 1911 abgeschlossen wurden, sind somit älter als die unter der Leitung des Herrn Trautz in der Ausführung begriffenen.

1) G. Meißner, Abh. d. Gött. Ges. 16, p. 98—106, 1871.

2) E. Pringsheim, Wied. Ann. 32, p. 384, 1887.

3) E. Rohlf, Inaug.-Diss. Marburg 1909, p. 45.

4) K. H. Küster, Inaug.-Diss. Marburg 1911, p. 40 ff.

5) F. Richarz, Marb. Sitzungsber. vom 4. Aug. 1910, p. 111.

Nachtrag.

Die während des Druckes vorliegender Arbeit erschienene Auseinandersetzung in der Zeitschrift für Elektrochemie (Bd. 18, Nr. 15, p. 657, 1912) erscheint mir insofern auf einem Mißverständnis zu beruhen, als dort in Bezug auf „eine Marburger Dissertation“ nur von Veränderung der spezifischen Wärme eines Gases schlechtweg, nicht jedoch von dem bei Rohlf, Küster und hier **allein** behandelten Verhältnisse der spezifischen Wärmen

$\kappa = \frac{c_p}{c_v}$ die Rede ist.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der
Universität Marburg ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. F. Richarz

der mich zu dieser Arbeit anregte und ihr sein dauerndes
Interesse entgegenbrachte, erlaube ich mir an dieser Stelle meinen
herzlichsten Dank auszusprechen.

Herrn Prof. Dr. F. A. Schulze

danke ich ebenso für die stete Unterstützung und die gütigst
erteilten Ratschläge bei Anfertigung dieser Arbeit.

Lebenslauf.

Am 15. September 1888 wurde ich, August Walter Küpper, als Sohn des Kaufmanns August Küpper zu Barmen geboren. Ich gehöre dem reformierten Bekenntnisse an und bin preußischer Staatsangehöriger. Von Ostern 1894—1898 besuchte ich die Volksschule zu Barmen-Wupperfeld in der Jägerstraße und trat Ostern 1898 in die Sexta der Oberrealschule meiner Heimatstadt ein. Ostern 1907 verließ ich diese Anstalt mit dem Zeugnis der Reife, um mich dem Studium der Mathematik und Naturwissenschaften zu widmen. Die ersten drei Semester studierte ich in Marburg, von Herbst 1908 bis Herbst 1909 in München und war seit dem W.-S. 1909 wieder in Marburg immatrikuliert. Das Examen rigorosum bestand ich am 28. Februar 1912. In der folgenden Zeit bereitete ich mich in Marburg zum Staatsexamen vor und war Assistent am Physikalischen Institut der Universität Marburg.

Meine akademischen Lehrer waren in Marburg:

Cohen, v. Dalwigk, Feußner, Hensel, Jensen, Jung, Mannkopff, Mirbt, Natorp, Neumann, Rade, Richarz, F. A. Schulze, Schwarz, Tuczec, Zincke.

In München:

Ebert, Espenberger, Friedrich, Graetz, Koch, Pringsheim, Röntgen, Rothenbücher, Schermann, Seitz, Specht, Voss.
